

Untersuchungen an optisch schaltbaren Azoschichten

Vom Fachbereich Physik der Universität Duisburg-Essen (Standort Duisburg)
zur Erlangung des akademischen Grades eines Doktors der Naturwissenschaften (Dr. rer. nat.)
genehmigte

DISSERTATION

von

Ansgar Draude

aus

Münster

Referent: Prof. Dr. H. Franke

Korreferent: Prof. Dr. W. Kleemann

Tag der mündlichen Prüfung: 27. Februar 2009

Inhaltsverzeichnis

| | | |
|----------|---|----------|
| 1 | Einleitung | 1 |
| 2 | Grundlagen | |
| 2.1 | Photochemie von Azofarbstoffen | 5 |
| 2.1.1 | Bestrahlung mit linear polarisiertem Licht | 10 |
| 2.2 | Herstellung periodischer Brechungsindex- und Oberflächenreliefstrukturen | 15 |
| 2.3 | Beugung an periodischen Strukturen | |
| 2.3.1 | Röntgenbeugung | 18 |
| 2.3.2 | Lichtbeugung | 21 |
| 3 | Experimentelles | |
| 3.1 | Charakterisierung dünner Schichten mit Messmethoden auf Wellenleiterbasis | |
| 3.1.1 | Das Prinzip des Schichtwellenleiters | 31 |
| 3.1.2 | Koppler | 35 |
| 3.1.3 | m-Linien-Spektroskopie | 39 |
| 3.2 | ATR-Spektroskopie | 40 |
| 3.3 | Dynamische Differenz-Kalometrie-Analyse (DSC) | 45 |
| 3.4 | Atomkraftmikroskopie (AFM) | 48 |
| 3.5 | Röntgenstrukturanalyse | 49 |
| 3.6 | Winkelabhängige Absorptionsspektroskopie | 51 |
| 3.6.1 | Bestimmung von Schichtdicken aus Absorptionsspektren | 53 |
| 3.7 | Holographisches Einschreiben mit gleichzeitiger Messung der Oberflächentemperatur | 55 |
| 3.8 | Holographisches Einschreiben unter Anwendung einer positiven Koronaentladung in Luft | 58 |

4 Optisch induzierte Phänomene in azobenzolhaltigen Schichten

| | | |
|---------|--|-----|
| 4.1 | PMMA:DR1 - Guest/Host-Systeme | |
| 4.1.1 | Probenpräparation und Probencharakterisierung | 61 |
| 4.1.2 | Optisch induzierte Änderungen des Brechungsindex und der Schichtdicke | 63 |
| 4.1.3 | Optisches Löschen photonischer Strukturen | 83 |
| 4.2 | Seitenkettenpolymere | |
| 4.2.1 | Probenpräparation und Probencharakterisierung | 84 |
| 4.2.2 | Optisch induzierte Änderungen des Brechungsindex und der Schichtdicke | 86 |
| 4.2.3 | Optisches Löschen photonischer Strukturen | 88 |
| 4.3 | Konzentrierte amorphe Schichten | |
| 4.3.1 | Probenpräparation und Probencharakterisierung | 89 |
| 4.3.2 | Optisch induzierte Änderungen des Brechungsindex und der Schichtdicke | 91 |
| 4.3.3 | Optisches Löschen photonischer Strukturen | 93 |
| 4.4 | Konzentrierte polykristalline Schichten | |
| 4.4.1 | Probenpräparation und Probencharakterisierung | 94 |
| | (1) Einfluss der Oberflächenpolarität des Substrates auf die Schichteigenschaften | 97 |
| | (2) Probencharakterisierung | 101 |
| 4.4.2 | Optisch induzierte Änderungen des Brechungsindex und der Schichtdicke | 108 |
| 4.4.2.1 | Homogene Beleuchtungsvorgänge | |
| | (1) Herstellung homogener Strukturen | 109 |
| | (2) Charakterisierung homogen bestrahlter Schichten | 111 |
| 4.4.2.2 | Holographische Beleuchtungsvorgänge | 118 |
| 4.4.3 | Optisches Löschen photonischer Strukturen | 121 |
| 4.4.4 | Thermische Stabilität, chemische Stabilität und elektrische Leitfähigkeit von polykristallinen und amorphen Schichten . . . | 122 |

5 Entwicklung und Fixierung holographischer Gitter in konzentrierten Schichten

| | | |
|-----|--|-----|
| 5.1 | Thermische Entwicklung | 129 |
| 5.2 | Chemische Entwicklung | 131 |
| 5.3 | Entwicklung durch Anwendung einer positiven Koronaentladung in Luft | 133 |

6 Anwendungen

| | | |
|-----|---|-----|
| 6.1 | Integrierte Optik I: Ein opto-optischer Schalter | 139 |
| 6.2 | Integrierte Optik II: Ein Gitterkoppler für einen Schichtwellenleiter . . . | 140 |
| 6.3 | Integrierte Optik III: Ein Streifenwellenleiter | 143 |
| 6.4 | Photomechanik: Lichtinduzierte Bewegung einer optischen Faser | 144 |

7 Diskussion und Ausblick

| | | |
|-----|--|-----|
| 7.1 | Optisch induzierte Phänomene in Guest/Host-Polymeren | 147 |
| 7.2 | Optisch induzierte Phänomene in Seitenkettenpolymeren und konzentrierten amorphen Schichten aus AZOPD | 149 |
| 7.3 | Polykristalline DR1-Schichten | 150 |
| 7.4 | Entwicklungsmethoden für holographische Gitter | 153 |
| 7.5 | Anwendungen | 154 |

| | |
|---|-----|
| Zusammenfassung / Abstract | 157 |
|---|-----|

| | |
|---------------------------------------|-----|
| Literaturverzeichnis | 159 |
|---------------------------------------|-----|

| | |
|---|-----|
| Veröffentlichungen mit eigenem Beitrag | 169 |
|---|-----|

| | |
|-----------------------------|-----|
| Danksagung | 171 |
|-----------------------------|-----|

Kapitel 1

Einleitung

Azobenzole sind schon seit langem wegen ihrer intensiven Farbe in der Textilindustrie bekannt. Eine erste Erwähnung in der naturwissenschaftlichen Literatur geht bis ins Jahr 1957 zurück. Damals zeigte A. Teitel, dass das Azomolekül Kongo-Rot durch Bestrahlung mit polarisiertem Licht seine physikalischen Eigenschaften ändert [Teitel1957], was später auf Dichroismus zurückgeführt [Neporent1961, Neporent1963] und mit dem Modell der photochemischen Isomerisierung erklärt wurde [Makushenko1971, Stolbova1971, Todorov1984, Rau1990, Jones1991]. Dabei kann im Allgemeinen durch Bestrahlung mit Licht zweier verschiedener Wellenlängen zwischen einer lang gestreckten *Trans*- und einer abgewinkelten *Cis*-Konformation des Moleküls hin und her geschaltet werden (***Trans-Cis* - bzw. *Cis-Trans* - Isomerisierung**). Bestrahlung mit polarisiertem Licht führt zu einer quasi-permanenten Umorientierung der Moleküle senkrecht zur elektrischen Feldstärke, die nach Lichtabschaltung relaxiert.

Die Erkenntnis des Potentials der Azomoleküle als molekulare Schalter hat eine stetig wachsende Zahl von Arbeiten aus den Bereichen der Polymerwissenschaften, Materialwissenschaften, Chemie und Biowissenschaften hervorgerufen (s. Abb. 1.1) [Rubin1996, Willner1997, Harada2001, Pieroni2001, Natansohn2002, Dugave2003, Shibaev2003, Yu2003].

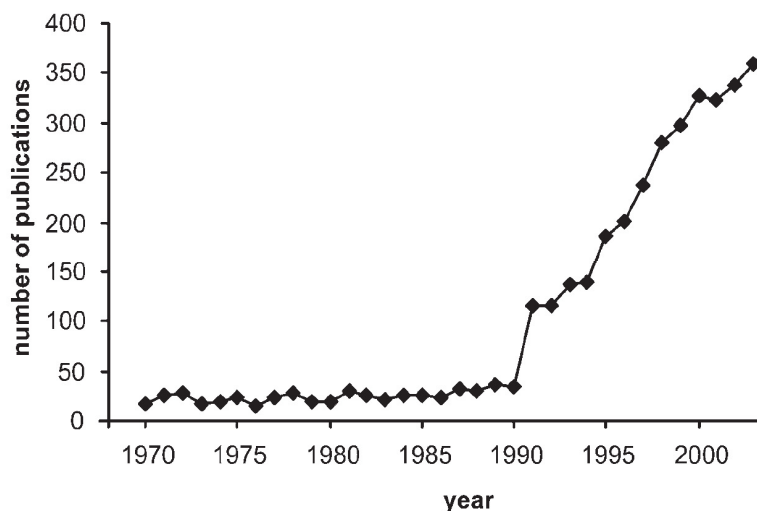


Abbildung 1.1: Anzahl der Veröffentlichungen zu azobenzolhaltigen Verbindungen pro Jahr (Suchbegriff "azobenzene" in der ISI-Datenbasis „Web of Knowledge“) [Renner2006].

Ihre weite Verbreitung verdanken die Azofarbstoffe dabei folgenden Eigenschaften [Kumar1989, Nägele1997, Fujino2001, Rau2002, Lee2002]:

- Die Umgebung, in die das **Azomolekül** eingebettet ist, hat einen geringen Einfluss auf das Absorptionsprofil und den Photoisomerisierungsprozess.
- Das Molekül bleibt während des Isomerisierungsvorganges stabil. Photobleichende Prozesse finden praktisch nicht statt.
- Beim Photoisomerisierungsprozess werden hohe Quantenausbeuten erreicht.
- Zwischen der *Trans*- und der *Cis*-Konformation sowie zwischen der unorientierten und re-orientierten *Trans*-Konformation werden hohe Populationsdifferenzen erreicht.
- Die Schaltung zwischen „*Trans*“ und „*Cis*“ liegt im Bereich einiger Piko-sekunden.

Während die ersten beiden Eigenschaften die Azobenzole als zuverlässige und einfach zu handhabende Chromophore auszeichnen, stehen die letzten drei Punkte für die Effektivität der Azomoleküle als molekulare Schalter.

Der Übergang zwischen der lang gezogenen *Trans*- und der kompakten *Cis*-Form ist nicht nur der Auslöser für eine Umorientierung der Moleküle und die damit verbundene Doppelbrechung. Seit 1995 gilt die photoinduzierte Isomerisierung zusätzlich als Auslöser für topographische Verformungen der Probenoberfläche [Rochon1995, Kim1995]. Seither befassen sich zahlreiche Veröffentlichungen mit der Untersuchung

von Oberflächengittern, die unter holographischer Bestrahlung entstehen. Mit ihnen lassen sich vielfältige Anwendungen realisieren. Im Bereich der Optik werden holographische Bildspeicher [Natansohn1997, Harada2005], Datenspeicher [Che1999, Egami2000] oder Bauelemente wie Gitterkoppler [Paterson1996] und Filter [Rochon-1997, Natansohn1999, Hrozhyk2007] vorgeschlagen. Oberflächenreliefgitter können auch als Orientierungsschicht in einer Flüssigkristallzelle [Li1999, Blinov1999, Kim-2000, Parfenov2000] oder als Grundlage zur Selbstorganisation kolloidaler Silikat-kugeln für die Herstellung photonischer Kristalle [Ye2001] dienen. Ebenfalls wird von der Herstellung metallischer Leiterbahnen auf Polymerfilmen [Noel1996] und von mikrolithografischen Verfahren [Labarhet] berichtet. Aufgrund der Vielzahl von Veröffentlichungen sind zu diesem Thema bereits einige Überblicksartikel geschrieben worden [Viswanathan1999, Delaire2000, Ichimura2000, Natansohn2002].

Die Bildung der Oberflächenstrukturen ist mit einem **Massentransport** verbunden. In der Literatur herrscht Einigkeit darüber, dass die photochemische Isomerisierung der Auslöser dieser Migrationen ist, der eigentliche Mechanismus ist jedoch nach wie vor unverstanden. Eine komplette Beschreibung aller experimentell gefundenen Phänomene wird wahrscheinlich Elemente der bisher entwickelten Modelle, aber sicher auch neue Ansätze enthalten [Natansohn2002, Yang2006, Kim2007]. Für ein grundlegendes Verständnis des Wachstums von Oberflächenreliefgittern ist die Kenntnis ihrer Modulationstiefe von herausragender Bedeutung. Experimentell kann diese während holographischer Einschreibvorgänge bis heute nur durch eine Auswertung des Beugungswirkungsgrades bestimmt werden. Allerdings herrscht vor allem in Zwischen-gitterbereichen (Q -Faktoren im Bereich $1 < Q < 10$, vgl. Gl. 2.17 in Kap. 2.3) Uneinigkeit über die theoretische Beschreibung des Beugungswirkungsgrades für **duale Gitter** mit einer Brechungsindex- und Oberflächenmodulation [Kogelnik1969, Smith1977, Reinke2004, Barada2005, Sobolewska2007].

Ein Ziel dieser Arbeit besteht darin, den Ansatz von U. Pietsch et al. [Pietsch2002, Saphiann.2002, Geue2002, Henneberg2003, Pietsch2003] zur Auswertung von Beugungswirkungsgraden dualer Gitter an diversen Materialsystemen zu testen. Dabei wird das Azo-Einzelmolekül systematisch von der Lösung im Polymer bis hin zum Kristall untersucht. Es werden stabile und reversible photonische Strukturen erzeugt.

Oberflächenreliefgitter besitzen ein breites Spektrum an potentiellen Anwendungen. Bisher wurden diese aber fast ausschließlich für verdünnte Systeme untersucht. Eine Erhöhung der Konzentration der Azogruppen sollte die Bildung der Oberflächenstrukturen fördern und ihre Eigenschaften (Modulationstiefe, Beugungswirkungsgrad) verstärken. Ein weiteres Ziel dieser Arbeit liegt daher in der Herstellung und Charakterisierung von Systemen mit einem hohen Azogruppenanteil und ihrer Untersuchung im Hinblick auf potentielle Anwendungen.

Ein drittes Hauptanliegen besteht in diesem Zusammenhang in der Suche nach Entwicklungsmethoden, mit denen die benötigte Strahlungsenergie pro Flächeneinheit für holographische Herstellungsprozesse von Oberflächenreliefgittern herabgesetzt werden kann.

Diese Arbeit gliedert sich wie folgt: Kapitel 2 beginnt mit einer Einführung in die Grundlagen zur Photochemie der Azofarbstoffe. Darauf folgt ein kurzer Abschnitt zur holographischen Herstellung dualer Gitter mit Brechungsindex- und Oberflächenreliefanteil. Im dritten Teil werden verschiedene Ansätze zur theoretischen Beschreibung der Beugung an periodischen Strukturen sowohl für Röntgenstrahlen als auch für Licht vorgestellt.

In Kapitel 3 sind die Prinzipien der für diese Arbeit wichtigsten Aufbauten dargestellt und es werden die Formeln zur Auswertung der Messergebnisse erklärt.

In den folgenden drei Kapiteln sind die Messergebnisse aufgeführt. Dabei befassen sich die Kapitel 4.1 bis 4.3 primär mit der experimentellen Überprüfung der Pietsch'schen Formel anhand dualer holographischer Gitter in Guest/Host-Systemen, Seitenkettenpolymeren und Schichten aus AZOPD [Fuhrmann1999]. In Kap. 4.4 werden konzentrierte Schichten mit hohem Azoanteil ausführlich behandelt. Dabei erhält das Molekül Dispers Rot 1 (DR1) besondere Beachtung, da es mit seinem hohen Übergangsdipolmoment viel versprechend in Bezug auf Anwendungen ist. Sein geringer Preis ist in diesem Zusammenhang sicher auch nicht unwichtig. In Kap. 5 werden Entwicklungsmethoden holographisch erzeugter Oberflächenstrukturen an DR1-Schichten vorgestellt. Kap. 6 schließt diesen Teil der Arbeit mit der Vorstellung einiger Anwendungen aus der integrierten Optik und Photomechanik ab.

Kapitel 7 enthält die Diskussion und Interpretation der Ergebnisse. Dabei werden auch Anregungen gegeben, wie nicht erreichte Teilziele möglicherweise mit anderen experimentellen Methoden realisiert werden können.

Zur Abrundung folgt die Zusammenfassung der Ergebnisse, eine Auflistung aller für diese Arbeit relevanten Literaturstellen und die Angabe der Zitate, unter denen Teile dieser Arbeit bis zum Zeitpunkt der Abgabe bereits veröffentlicht sind.

An letzter Stelle möchte ich mich bei allen bedanken, die zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen haben.

Kapitel 2

Grundlagen

2.1 Photochemie von Azofarbstoffen

Als erster Vertreter der Azofarbstoffe wurde 1861 das Anilingelb entdeckt [Römpf1989]. Der Name stammt von der so genannten Azogruppe [Rau1989].

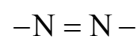


Abbildung 2.1: Strukturformel der Azogruppe.

Diese besteht aus zwei Stickstoffmolekülen (N), die durch eine Doppelbindung miteinander verknüpft sind. Grundlage aller Azomoleküle ist das Azobenzol.

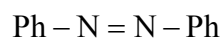


Abbildung 2.2: Strukturformel des Azobenzols.

Beim Azobenzol ist jeweils ein Benzolring (Ph) an die Azogruppe angehängt. Es stellt das einfachste stabile Azomolekül dar. Alle anderen Azomoleküle zeichnen sich durch unterschiedliche Substituenden R_i an den Moleküleenden aus.

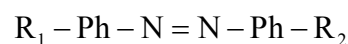


Abbildung 2.3: Allgemeine Strukturformel für Azomoleküle.

Eine besondere Nähe der Azomoleküle besteht zu den Stilbenen. Bei diesen sind die Stickstoffmoleküle jeweils durch ein Kohlenstoffmolekül (C) ersetzt.

Azofarbstoffe zeichnen sich im Besonderen dadurch aus, dass es für jedes Molekül zwei Isomere gibt, die sich nur in ihrer räumlichen, nicht in der molekularen Struktur unterscheiden, das *Trans*-Isomer und das *Cis*-Isomer.

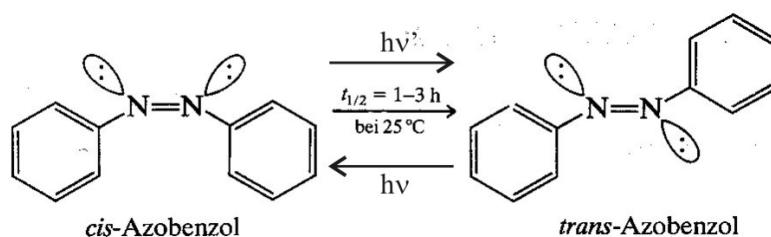


Abbildung 2.3: *Trans*- und *Cis*-Isomer des Azobenzol [Streitwieser1980].

Die *Trans*-Konformation ist im Allgemeinen stabiler und liegt bei Zimmertemperatur vor. Wird das Molekül jedoch mit elektromagnetischer Strahlung im ultravioletten oder sichtbaren Bereich angeregt, so ergibt sich ein photostationäres Gleichgewicht, das je nach verwendeter Frequenz ν oder ν' zur *Trans*- oder zur *Cis*-Form hin verschoben ist (*Trans-Cis* - bzw. *Cis-Trans* - Photoisomerisierung) [Rau1990]. Die unterschiedliche Löslichkeit der beiden Formen kann zu ihrer Trennung ausgenutzt werden, mittels Röntgenstrukturanalyse sind die Konformationen nachweisbar [Hartley1937, Hartley-1938, Robertson1939, Brown1966, Hampson1941]. Nach Beleuchtungsende relaxieren die Moleküle in *Cis*-Konformation thermisch wieder in die energetisch tiefer gelegene *Trans*-Form zurück (thermische Isomerisierung) [Schulze1977].

Mechanismus der Isomerisierung

Das äußere Elektronensystem des Azobenzols besteht aus stark gebundenen Elektronen in σ -Bindungen sowie einem weniger stark gebundenen π -Elektronensystem, das über das gesamte Molekül verschmiert ist [Riedel1988, Streitwieser1980]. Außerdem befindet sich an den Stickstoffmolekülen jeweils ein freies Elektronenpaar. Ein typisches Absorptionsspektrum eines Azofarbstoffs hat folgendes Aussehen:

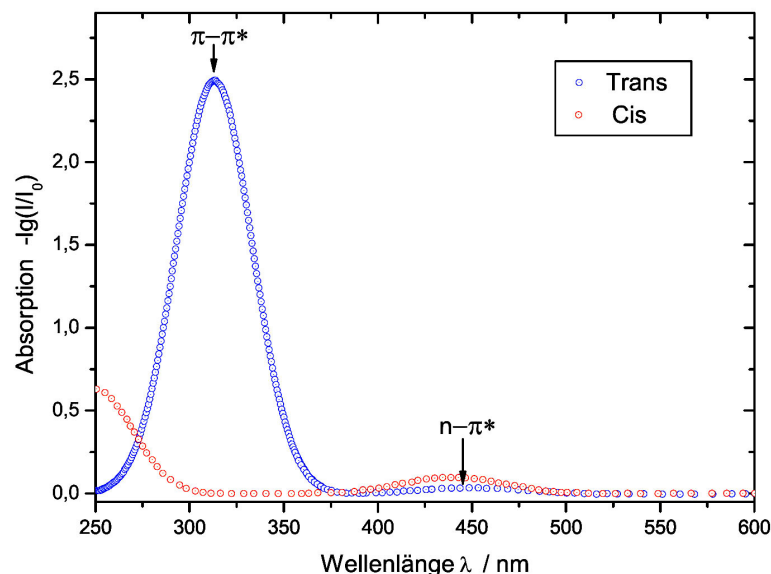


Abbildung 2.4: UV-VIS-Absorptionsspektrum von Azobenzol (Schema)
[Fuhrmann1997].

Es handelt sich hier um idealisierte Spektren zweier Proben, in welchen nur jeweils eine Konformation enthalten ist. In der Praxis sind zumeist Mischformen der beiden Spektren vorhanden. Die blaue Kurve gehört zu einer Probe mit Molekülen ausschließlich in *Trans*-Form, die rote zu Proben mit Azofarbstoffen in *Cis*-Form.

Die in *Trans*-Form sehr stark ausgeprägte und für die *Cis*-Form verschwindende kurzwellige Bande gehört zu einem π - π^* -Übergang. Die Einstrahlung in diese Bande bewirkt einen Elektronenübergang aus einem bindenden π -Orbital in ein energetisch höher gelegenes antibindendes π -Orbital (s. Abb. 2.5). Nach der Relaxation befindet sich das Molekül in der *Cis*-Form (*Trans-Cis* - Isomerisierung), das photostationäre Gleichgewicht ist zur *Cis*-Form hin verschoben [Rau1973, Rau1991]. Die langwelligere n - π^* - Absorptionsbande resultiert aus einer Anregung eines schwach gebundenen freien Elektrons des Stickstoffmoleküls in ein unbesetztes antibindendes π -Orbital. Das photostationäre Gleichgewicht wird bei Bestrahlung in diese Bande stärker zur *Trans*-Form hin verschoben (*Cis-Trans* - Isomerie).

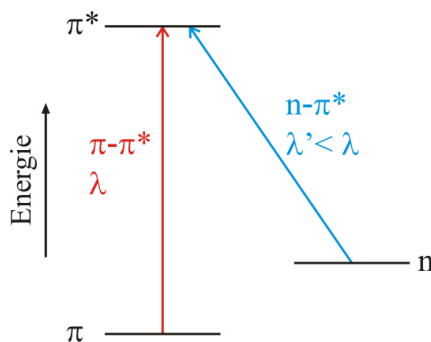


Abbildung 2.5: Energetische Lage der Absorptionsbanden π - π^* und n - π^* .

In der Literatur werden zwei Mechanismen diskutiert, welche die Umorientierung bewirken. Beim Rotationsmechanismus klappt ein Arm des Moleküls bei der Drehung aus der Molekülebene heraus. Dabei wird für die Dauer der elektronischen Anregung die Stickstoffdoppelbindung aufgebrochen (s. Abb. 2.6).

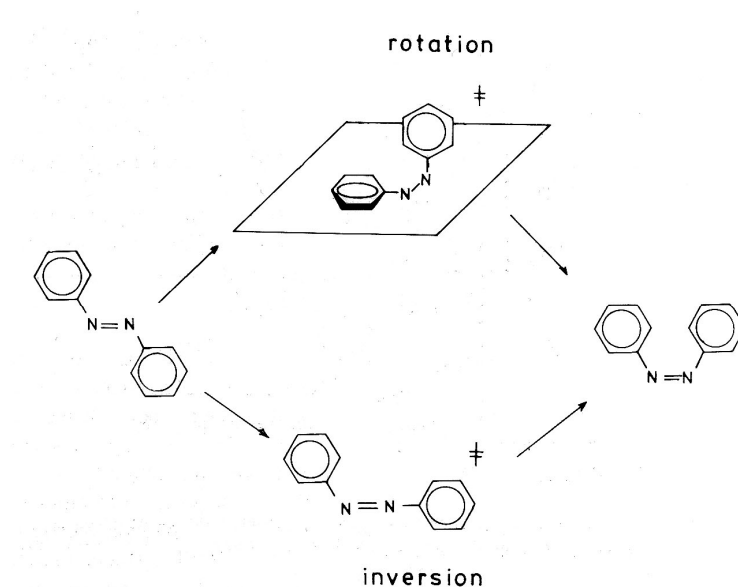


Abbildung 2.6: Rotations- und Inversionsmechanismus bei der Isomerisierung [Rau1989].

Beim Inversionsmechanismus verläuft die Drehung in der Molekülebene, die Stickstoffmoleküle werden für die Dauer der elektronischen Anregung sp-hybridisiert [Rau1989]. In der Literatur wird darüber kontrovers diskutiert. Einige Literaturstellen schlagen den Rotationsmechanismus für den $n-\pi^*$ -Übergang vor [Barid1973], andere halten beide Mechanismen für möglich, sogar deren gleichzeitigen Ablauf [Camp1977, Olbrich-1978].

Abb. 2.7 zeigt eine von Rau vorgeschlagene Potentialflächengrafik, die mit den meisten experimentellen Daten und theoretischen Überlegungen konform ist [Rau1984].

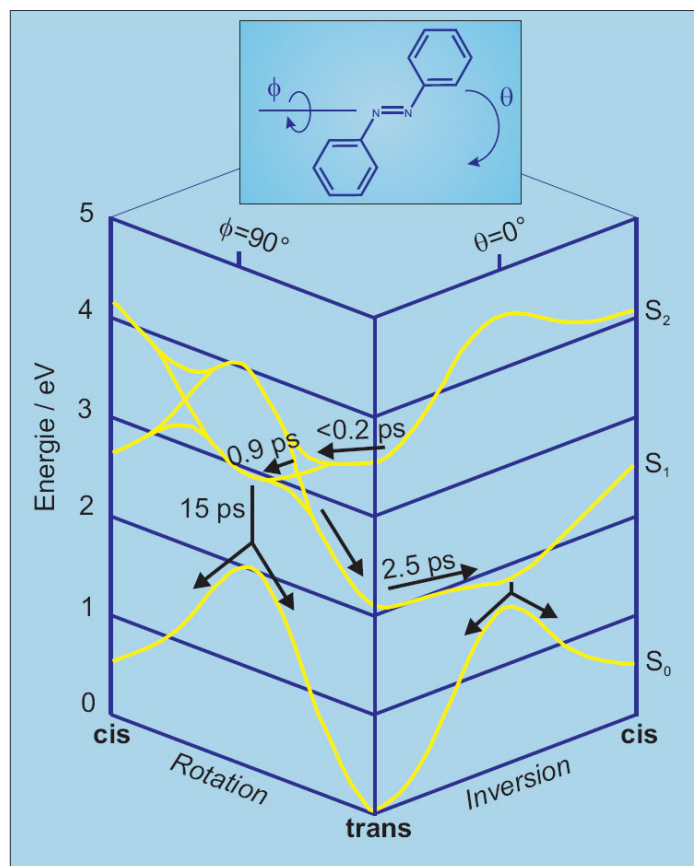
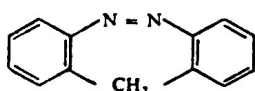


Abbildung 2.7: Potentialflächengrafik zur Isomerisierung von Azomolekülen [Lednev1998].

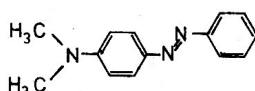
Sowohl durch Rotation als auch durch Inversion geht das Azobenzol in die metastabilen Zustände S_i über (und umgekehrt). Diagramme verschiedener Azomoleküle zeigen dabei qualitativ den gleichen Verlauf. Die zu überwindende Energiebarriere variiert mit jedem Molekül und liegt für Azobenzol bei $\Delta E \geq 1,5 \text{ eV}$.

Azofarbstoffklassen

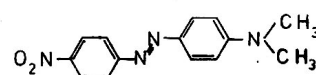
Die spektroskopischen Eigenschaften von Azofarbstoffen lassen sich gebündelt darstellen, wenn man die Moleküle in drei Klassen einteilt (Abb. 2.8) [Rau1990].



Structure 2



Structure 3



Structure 4

Abbildung 2.8: Einteilung der Azomoleküle in den Typ Azobenzol (Structure 2), Typ Aminoazobenzol (Structure 3) und Typ Pseudostilben (Structure 3) [Rau1989].

Folgende Eigenschaften sind für die jeweilige Gruppe charakteristisch:

- Typ Azobenzol: Es handelt sich um symmetrische Moleküle (s. Abb. 2.8, Structure 2), bei denen die Absorptionsbanden sehr weit auseinander liegen. Gewöhnlich liegt die π - π^* - Bande im UV-Bereich, während die n - π^* - Bande im sichtbaren Bereich liegt. Die thermische *Cis-Trans* - Rückrelaxation liegt im Bereich von Stunden. Das Dipolmoment des Moleküls ist in beiden Konformationen gering (Azobenzol: *Trans*-Form: $\mu = 0$, *Cis*-Form: $\mu = 3$ Debye [Rau1990]).
- Typ Aminoazobenzol: Als Restglied ist hier ein Elektronendonator an das Azobenzol angehängt (s. Abb. 2.8, Structure 3). Dadurch verschiebt sich die π - π^* - Bande näher an die unverschobene n - π^* - Bande in den sichtbaren Bereich. Die thermische *Cis-Trans* - Rückrelaxation verläuft schneller als bei Azobenzolen. Das Molekül besitzt in beiden Konformationen ein permanentes Dipolmoment.
- Typ Pseudostilben: Hier werden ein Elektronendonator und ein Elektronenakzeptor als Restglieder an das Azobenzol angefügt ("push-pull" - Substitution, s. Abb. 2.8, Structure 4). Die π - π^* - Bande überdeckt die n - π^* - Bande, so dass die *Trans-Cis* - und die *Cis-Trans* - Photoisomerisierung im gleichen Wellenlängenbereich anregbar sind. Damit kommt es bei einer Bestrahlung in die Absorptionsbande zu einem dauernden Übergang zwischen den Konformationen (*Trans-Cis-Trans* - Photoisomerisierung). Die thermische Rückrelaxation verläuft sehr schnell und dauert nur einige Millisekunden. Das Molekül besitzt in beiden Konformationen ein hohes permanentes Dipolmoment. Die in dieser Arbeit verwendeten Azofarbstoffen gehören diesem Typus an.

2.1.1 Bestrahlung mit linear polarisiertem Licht

Bisher wurde die Bestrahlung von Azomolekülen mit unpolarisiertem Licht betrachtet, die eine Photoisomerisierung der Moleküle je nach Bestrahlungswellenlänge in die lang gezogene *Trans*-Form oder in die abgewinkelte *Cis*-Form verursacht. Bei Azofarbstoffen vom Typ Aminoazobenzol und Pseudostilben treten zusätzliche Effekte auf, wenn das zur Bestrahlung verwendete Licht linear polarisiert ist.

Doppelbrechung - das Prinzip der Photoselektion

1984 wurde erstmalig bei Bestrahlung mit linear polarisiertem Licht im photo-stationären Gleichgewicht Doppelbrechung nachgewiesen, die auf eine Ausrichtung der Chromophore senkrecht zur Lichtpolarisation (Vektor des elektrischen Feldes) zurückzuführen ist. Nach Bestrahlungsende verschwindet der Effekt wieder [Todorov1984]. Das Prinzip der Photoselektion erklärt dieses Phänomen [Michl1986, Fuhrmann1997].

Für die Wahrscheinlichkeit W eines Photonenabsorptionsprozesses und der damit verbundenen *Trans-Cis* (bzw. *Cis-Trans*) - Isomerisierung gilt:

$$W \propto |\langle e | \mathbf{M} \cdot \mathbf{E} | a \rangle|^2 \propto \cos^2(\Theta). \quad (2.1)$$

Darin sind \mathbf{M} das Übergangs(dipol)moment des Moleküls, \mathbf{E} der Feldstärkevektor des anregenden Lichtes und a bzw. e die Wellenfunktionen des Moleküls im Anfangs- bzw. Endzustand [Michl1986]. Θ bezeichnet den Winkel zwischen beiden Vektoren. Abb. 2.9 verdeutlicht das Prinzip.

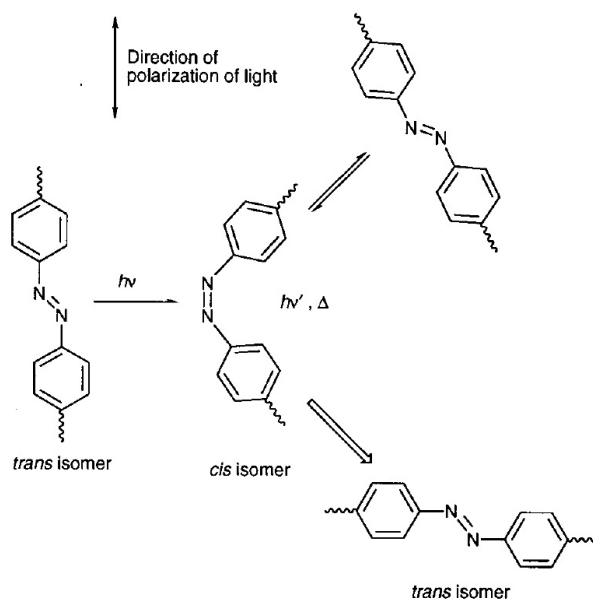


Abbildung 2.9: Das Prinzip der Photoselektion [Michl1986, Viswanathan1999].

Sind \mathbf{M} und \mathbf{E} nicht senkrecht zueinander, ist $W \neq 0$ und der *Trans-Cis* - Prozess kann stattfinden. In der *Cis*-Form relaxiert das Molekül thermisch oder photoinduziert wieder in die *Trans*-Form, allerdings kann das Übergangsmoment eine andere Richtung vorweisen. Ein *Trans-Cis-Trans* - Prozess kann erneut initiiert werden, bis das Molekül in eine *Trans*-Form mit Übergangsmoment senkrecht zum elektrischen Feld übergeht. Dann ist $\theta = 90^\circ$ und $W = 0$, das Molekül verbleibt in seiner Konformation¹. Auf diese

¹ Die thermische *Cis-Trans* - Rückrelaxation wird dabei nicht berücksichtigt.

Weise entsteht im beleuchteten Bereich der Probe eine statistische Verteilung der Übergangsmomente in der Ebene senkrecht zur Polarisierung des Lichtes. Diese Molekülausrichtung bewirkt eine Änderung der elektronischen Polarisierbarkeit α und nach der Lorenz-Lorentz - Beziehung gemäß Gl. 2.2 eine Änderung der Dielektrizitätskonstanten ε bzw. des Brechungsindex n [Ashcroft1976, Karthe1991]:

$$\frac{\varepsilon - 1}{\varepsilon + 2} = \frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} = \frac{1}{3\varepsilon_0} N\alpha. \quad (2.2)$$

ε_0 und N bezeichnen die Dielektrizitätskonstante und die Teilchendichte.

Materialtransport

Erste Publikationen zeigen 1995, dass bei Beleuchtung mit polarisiertem Licht nicht nur eine Orientierung der Chromophore erfolgt, sondern sogar bei Raumtemperatur zusätzlich ein massiver Materialtransport stattfindet [Rochon1995, Kim1995]. Dieses Phänomen wurde bislang nur bei azobenzolhaltigen Polymeren beobachtet [Natansohn2002]. So erzeugt die Bestrahlung einer Probe Oberflächeneinbuchtungen im beleuchteten Bereich, was in Abb. 2.10 zu sehen ist [Bian1998].

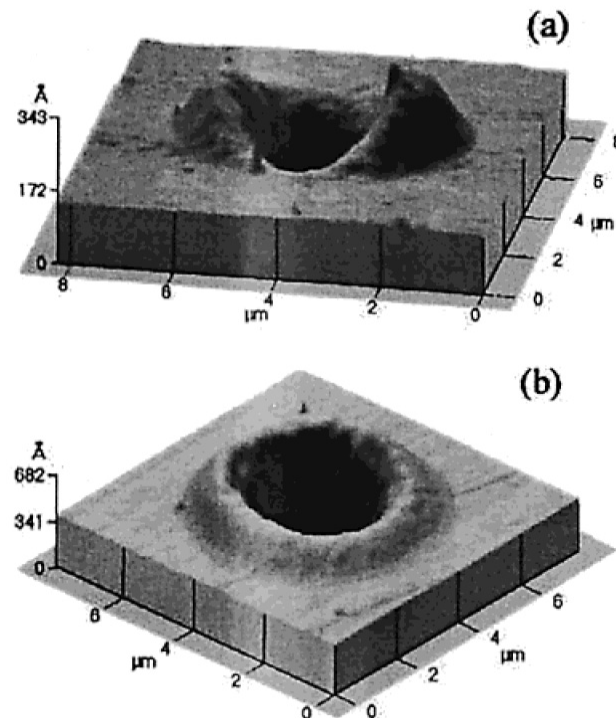


Abbildung 2.10: Oberflächenmodifikationen nach Bestrahlung einer azobenzolhaltigen Probe mit einem gaussförmigen Strahl (Halbwertsbreite $2,1 \mu\text{m}$, Intensität $\sim 238 \text{ mW/cm}^2$, Bestrahlungszeit 50 min).
(a) lineare Polarisation, (b) zirkuläre Polarisation [Natansohn2002].

In der Literatur sind nicht viele Arbeiten zu finden, die sich mit Oberflächenmodifikationen unter homogener Bestrahlung beschäftigen, aber es gibt eine sehr große Anzahl von Publikationen, die sich mit der Bildung periodischer Oberflächenmuster unter holographischer Beleuchtung (s. Kap. 2.2) befassen. Einige der berichteten Eigenschaften dieser Gitter sollen im Folgenden besprochen werden.

Die Modulationstiefe Δh (und damit die Beugungseffizienz des Gitters, s. Gl. 2.40 und 2.43) hängt von der Polarisation der Einschreibstrahlen ab [Kumar1995, Jiang1996]. Außerdem scheinen das Molekulargewicht [Barrett1996] und die Schichtdicke [Barrett1998] Einfluss auf das Oberflächenreliefgitter zu haben. In der Literatur wird von Werten bis zu $\Delta h = 1 \mu\text{m}$ berichtet. Die Rolle des verwendeten Substrates ist bis heute noch unverstanden [Natansohn2002]. Für ein Oberflächenreliefgitter mit halber Gitterkonstante wird die Interferenz zwischen der 0. und 1. Beugungsordnung verantwortlich gemacht [Naydenova1998]. Optisches Löschen hängt von der Polarisation des löschen- den Lichtes ab. Es scheint, als ob "sich das Gitter an die Polarisation seiner erzeugenden Strahlen erinnert" [Jiang1998].

Zweidimensionale Strukturen werden durch zwei aufeinander folgende Einschreibvorgänge erzeugt (s. Abb. 2.11) [Barrett1996].

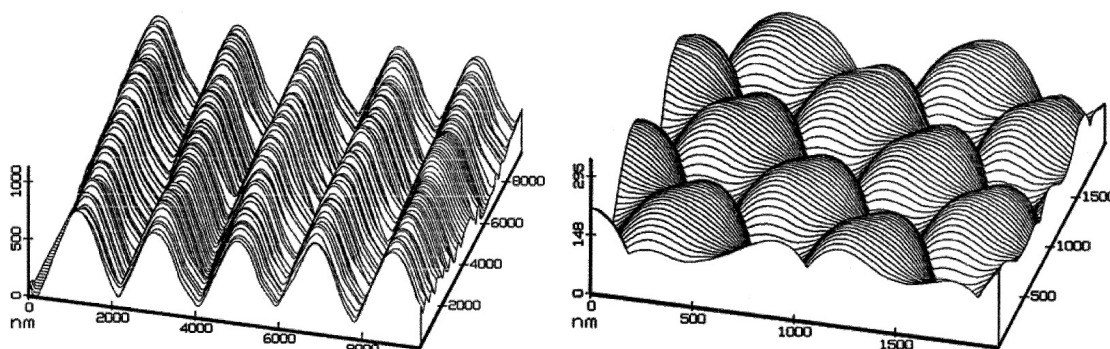


Abbildung 2.11: Links: AFM-Oberflächenstruktur eines holographisch erzeugten Oberflächenreliefgitters. Rechts: Zweidimensionales Oberflächenreliefgitter, erzeugt durch konsekutives Einschreiben [Natansohn2002].

Viele unterschiedliche Materialsysteme sind bisher im Hinblick auf die Bildung von Oberflächenreliefgittern untersucht worden. Die niedrigsten Modulationstiefen beobachtet man danach bei Proben aus mit Azofarbstoffen dotierten Polymeren (sog. Guest/Host-Polymere, [Tripathy1996, Labarhet1998, Birabassov1998, Prasuhn2004]). Stärkere Effekte gibt es bei Proben mit Azofarbstoffen, eingegliedert in Seitenketten an einem Polymerrückgrad (Seitenkettenpolymere, [[Rochon1995, Kim1995, Kumar1995, Ho1996, Jiang1996, Jiang1998, Labarhet1998, Lefin1998, Itoh1998]) oder mit Azofarbstoffen in einem Polymerrückgrad [Lee1998, Xu2000]. Des Weiteren konnten Oberflächenreliefgitter in π -konjugierten Azopolymeren wie Polydiacetylenen oder Polyacetylenen [Masuda1998, Wang1998] oder in enzymatisch synthetisierten Azo-

polymeren gefunden werden [Bian2000]. Einen guten Überblick über bereits erforschte Systeme geben die Artikel von Rochon und Natansohn [Natansohn2002] sowie von Viswanathan et. al. [Viswanathan1999].

Die Lage des Oberflächengitters relativ zum Lichtgitter scheint laut Literatur materialabhängig zu sein. In den meisten Materialsystemen sind Oberflächenrelief und Lichtmuster um π phasenverschoben (in beleuchteten Regionen entsteht dabei eine Vertiefung der Oberfläche, s. a. Abb. 2.10), aber es gibt auch gegenteilige Beobachtungen [Ramanujam1999, Bublitz2000].

Der Mechanismus der Reliefgitterbildung ist bis heute unverstanden [Natansohn2002]. Modelle bestehen in der Regel aus zwei Komponenten. Der eine Teil beinhaltet eine interne Kraft oder einen internen Druckgradienten als antreibenden Mechanismus für den Polymertransport. Der zweite Anteil beschreibt den Fluss des Materials selbst. Als Grundlage dient die Navier-Stokes - Gleichung. Damit kann das Wachstum von Reliefgittern erfolgreich simuliert werden [Barrett1996, Barrett1998, Viswanathan1998, Sumaru1999]. Ein Modell zur Beschreibung des antreibenden Mechanismus' ist aber bis heute nicht gefunden. Zurzeit werden folgende Modelle diskutiert:

- Natansohn und Rochon schlagen vor, dass ein Volumenzuwachs während der *Trans-Cis-Trans* - Photoisomerisierung einen Druckzuwachs nach sich zieht [Barrett1996].
- Kumar et al. entwickelten ein Modell auf der Basis eines polaren Moleküls in einem sich örtlich ändernden elektrischen Feld [Kumar1998].
- Lefin et al. gehen davon aus, dass Moleküle während der *Trans-Cis-Trans* - Photoisomerisierung immer auch einer isotropen Diffusion in Polarisationsrichtung unterliegen [Fiorini1998].
- Ein weiteres Modell basiert auf Dipol-Dipol - Wechselwirkungen zwischen polaren Molekülen und stützt sich auf eine Mean-Field - Theorie [Pedersen1997].
- Rey schlägt ein Modell vor, wonach jegliche Art von Ordnung durch molekulare Orientierung einen Materialfluss bewirkt [Rey2002].

Alle obigen Modelle können nur Teilaspekte der Oberflächenreliefbildung erklären und werden im Rahmen dieser Arbeit daher nicht ausführlicher besprochen. Eine komplette Beschreibung aller experimentell gefundenen Phänomene wird wahrscheinlich Elemente der obigen Modelle enthalten, aber sicher auch neue Ansätze bieten [Natansohn2002].

2.2 Herstellung periodischer Brechungsindex- und Oberflächenreliefstrukturen

Es gibt grundsätzlich zwei Möglichkeiten zur Erzeugung periodischer Brechungsindex- und Oberflächenmodulationen in photoempfindlichen Materialien, die Maskentechnik und die auf Holographie basierende Methode.

Maskentechnik

Die Maskentechnik findet bei Materialien mit geringer Schichtdicke Anwendung. Die Probe wird homogen durch eine Maske beleuchtet (z.B. Beugungsgitter, Spalt, Buchstaben etc.). Das Lichtmuster, das in der Probe die Ausbildung der photonischen Struktur initiiert, besteht aus dem Beugungsnahfeld, das hinter der Maske entsteht. Dieses Feld verändert sich mit dem Abstand zur Maske [Jackson1999, Hecht2004]. Dementsprechend ändert sich auch die photonische Struktur innerhalb der Probe. Für sehr dünne Schichten in Kontakt mit der Maske (Abstand Maske/Probe gleich null) kann dieser Effekt vernachlässigt werden. Innerhalb dieser Arbeit findet die Maskentechnik bei einem in Kap. 4.4.1 vorgestellten Experiment Anwendung.

Holographie

Für Proben aller Schichtdicken eignet sich das von Gabor 1948 publizierte Prinzip der Holographie [Gabor1948]. Hier werden eine so genannte Objektwelle mit einer Referenzwelle in einem photoempfindlichen Material zur Interferenz gebracht. Im Material wird das Interferenzfeld gespeichert. Durch Beleuchten mit der Referenzwelle kann die Objektwelle rekonstruiert werden. Die Probenoberfläche bleibt während des Einschreibvorganges im Gegensatz zur Maskentechnik unbedeckt. Duale Gitter werden in dieser Arbeit ausschließlich mit der holographischen Einschreibmethode erzeugt.

Periodische photonische Strukturen lassen sich durch Interferenz zweier kohärenter ebener Wellen erzeugen. Der einfachste Fall ist in der folgenden Abbildung gezeigt:

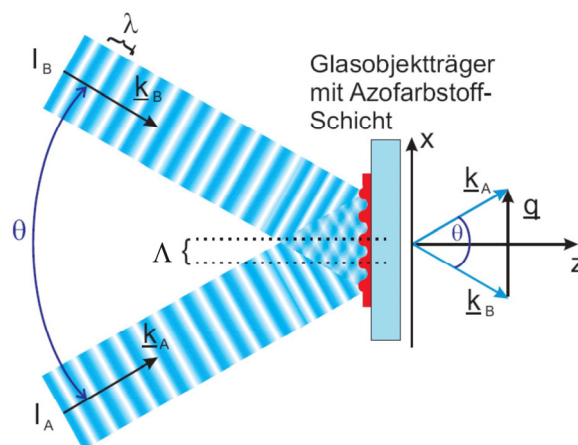


Abbildung 2.12: Die Überlagerung zweier kohärenter ebener Wellen resultiert in einem zweidimensionalen periodischen Lichtmuster in der xy -Ebene.

Die Wellen A und B interferieren auf der Probenoberfläche (xy -Ebene) unter den Einfallswinkeln $-\theta/2$ und $\theta/2$ (symmetrischer Einfall). Im Überlagerungsbereich entsteht ein kosinusförmiges Interferenzmuster. (Vakuum-)Wellenlänge λ und Einfallswinkel $\theta/2$ bestimmen die Gitterkonstante:

$$\Lambda = \frac{\lambda}{2 \sin(\Theta/2)} \quad (2.3)$$

des Musters. Dagegen bestimmen die Intensität und die Polarisation die Art der Modulation. In der Literatur werden zumeist gleiche Intensitäten I_0 von A und B verwendet. Die am häufigsten auftretenden Polarisationskonfigurationen sind in der folgenden Abbildung gezeigt:

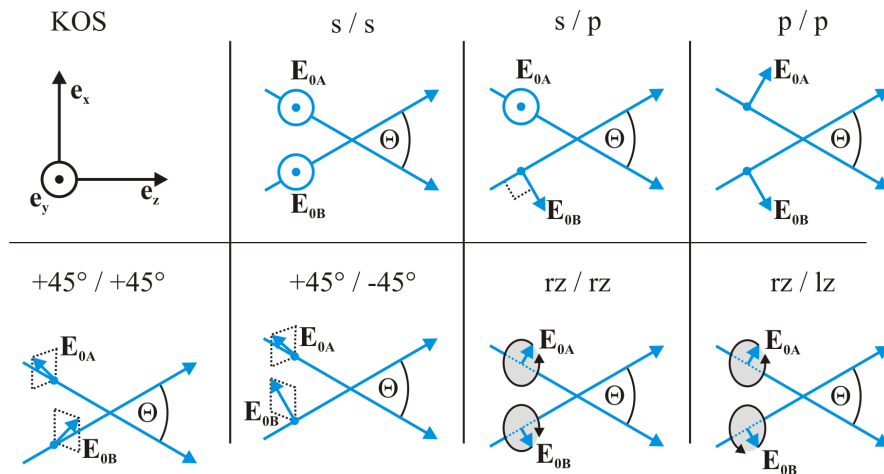


Abbildung 2.13: Polarisationsrichtung der Wellen A und B für verschiedene Konformationen.

Eine exakte Berechnung des entstehenden Interferenzmusters zeigt, dass im Falle senkrecht polarisierter Wellen (s/s-Konfiguration) eine reine Modulation der Intensität in der x -Richtung entsteht, es gilt [Collier1971, Eichler1986, Balas.1999]:

$$I(x) \propto 4I_0 [1 + \cos(2\pi x / \Lambda)]. \quad (2.4)$$

An beleuchteten Stellen ist das Licht senkrecht polarisiert. Im Falle der s/p-Konfiguration ergibt sich ein reines Polarisationsgitter [Kakichas.1971, Nikolova1984, Todorov1984, Tomova1984, Eichler1986, Balas.1999]. Hier bleibt die Intensität im ganzen Interferenzvolumen konstant und die Polarisation variiert zwischen zirkularer und linearer Polarisation ($+45^\circ$ bzw. -45° , s. Tab. 2.1). In allen anderen Fällen ergibt sich eine Mischform aus Intensitäts- und Polarisationsmuster. Zum Beispiel ergibt sich für den Fall der p/p-Konfiguration ein Intensitätsmuster in der xy -Ebene und ein Polarisations-

tionsmuster in der xz -Ebene. Die Ergebnisse genauer Berechnungen sind in folgender Tabelle aufgeführt:









































| Polarization of interfering beams | Total electric field vector pattern in the X-Y plane | | | | | Comments | |
|-----------------------------------|---|---|---|---|--|--------------------------------|--------------|
| | Φ_{12} : | $+\pi$ | $+\pi/2$ | 0 | $-\pi/2$ | | $-\pi$ |
| | X: | $+\Lambda/2$ | $+\Lambda/4$ | 0 | $-\Lambda/4$ | | $-\Lambda/2$ |
| s-s- |  |  |  |  |  | Pure intensity interference | |
| s-p- |  |  |  |  |  | Pure polarization interference | |
| p-p- X-Y plane X-Z plane |  |  |  |  |  | Mixed, Anisotropic | |
| |  |  |  |  |  | | |
| $+45^\circ: +45^\circ$ |  |  |  |  |  | Mixed, Isotropic | |
| $+45^\circ: -45^\circ$ |  |  |  |  |  | Mixed, Anisotropic | |
| RCP:RCP |  |  |  |  |  | Mixed, Isotropic | |
| RCP:LCP |  |  |  |  |  | Mixed, Anisotropic | |

Tabelle 2.1: Interferenzmuster für unterschiedliche Strahlkonformationen [Balas.1999].

Es sei noch angemerkt, dass in den Berechnungen das Intensitätsprofil der einschreibenden Strahlen als konstant angenommen wird. In der Praxis ist dies mit der Verwendung von Laserstrahlung durch eine gaussförmige Modulation gegeben [Demtröder2000].

In dieser Arbeit wird ausschließlich der Fall der s/s-Polarisation betrachtet. Eine solche holographische Bestrahlung von azobenzolhaltigen Materialien mit einer Intensitätsmodulation in x -Richtung (s. Abb. 2.12, Gl. 2.4) zieht die Bildung eines in x -Richtung modulierten Brechungsindexgitters nach sich:

$$n = n(x) = n_m + \Delta n \cos(2\pi x / \Lambda). \quad (2.5)$$

Des Weiteren kommt es in x -Richtung zur Ausbildung von Oberflächenreliefgittern, die bezüglich des Lichtmusters phasenverschoben sein können. Für die Schichtdicke gilt dann (vgl. Kap. 2.1):

$$d = d(x) = d_m + \Delta h \cos(2\pi x / \Lambda + \varphi). \quad (2.6)$$

2.3 Beugung an periodischen Strukturen

Dieses Kapitel gliedert sich in zwei Teile. Zunächst wird Röntgenstrahlung betrachtet, die an den Elektronenhüllen der Atome und/oder Moleküle innerhalb der Probe gestreut wird. Aus dem Ort der auftretenden Bragg-Reflexe kann die Probenstruktur bestimmt werden. Im zweiten Teil wird sichtbare Strahlung betrachtet, die an Brechungsindex- und Oberflächenmustern gestreut wird. Dabei ist nicht nur die Lage der auftretenden Reflexe von Interesse. Aus dem zeitlichen Verlauf der Intensität der Reflexe kann die Entwicklung des Brechungsindex und des Oberflächenreliefs während und nach holographischer Beleuchtung quantitativ erfasst werden. Dabei ist wichtig, dass das zur Beobachtung eingesetzte Licht nicht im Material absorbiert wird und dabei selbst Prozesse in der Probe auslöst. Mehrere derzeit in der Literatur diskutierte theoretische Modelle werden kurz erläutert.

Sind die Streuzentren periodisch angeordnet, spricht man anstelle von Streuung in beiden Fällen von Beugung.

2.3.1 Röntgenbeugung

Im Rahmen dieser Arbeit soll kurz auf die quasi-klassische Streutheorie eingegangen werden. Diese entspricht der 1. Born'schen Näherung in der quantenmechanischen Streutheorie [Ibach1999, Kittel1999].

Zur Herleitung der Intensität der Streustrahlung diene die folgende Abbildung:

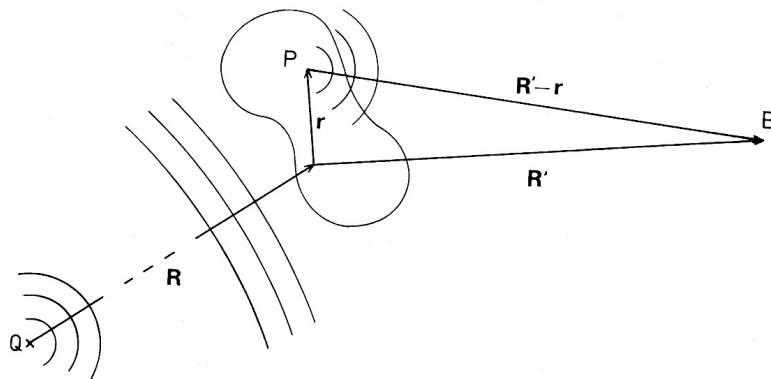


Abbildung 2.14: Zur Herleitung der Intensität der Streustrahlung [Ibach1999].

Eine ebene elektromagnetische Welle, die so genannte Primärwelle, mit der elektrischen Feldstärke (Betrag)

$$E_p(\mathbf{r}, t) = A_0 \exp[i\mathbf{k}_0(\mathbf{R} + \mathbf{r}) - i\omega_0 t] = A_{0,p}(\mathbf{r}) \exp(-i\omega_0 t) \quad (2.7)$$

treffe auf einen beliebigen Ort \mathbf{P} im Streuvolumen (s. Abb. 2.14). Dort rege sie eine erzwungene Dipolschwingung der beweglichen Elektronenhülle gegen die ortsfesten Atomrümpfe an, welche sich durch eine feste Phasenbeziehung zur Primärwelle auszeichnet (stationärer Grenzfall der erzwungenen Schwingung [Demtröder2001]). Jeder Dipol emittiert eine Kugelwelle mit der Erregerfrequenz. Die Amplitude dieser Welle ist proportional zur Amplitude der Primärwelle, der Proportionalitätsfaktor ρ wird Streudichte genannt. An einem beliebigen Beobachtungsort \mathbf{B} berechnet sich der Betrag der elektrischen Feldstärke E_S dieser Sekundärwelle wie folgt:

$$E_S(\mathbf{r}, t) = \frac{\rho(\mathbf{r}) A_{0,p}(\mathbf{r})}{|\mathbf{R}' - \mathbf{r}|} \exp[i\mathbf{k}(\mathbf{R}' - \mathbf{r}) - i\omega_0 t]. \quad (2.8)$$

Darin sind $A_{0,p} = A_0 \exp[i\mathbf{k}_0(\mathbf{R} + \mathbf{r})]$ die Amplitude der Primärwelle am Ort \mathbf{r} , A_0 ihr Maximalwert, $k_0 = 2\pi / \lambda_0$ die Wellenzahl, $\lambda_0 \approx 0,1$ nm die (Vakuum-)Wellenlänge, \mathbf{R} der Vektor zwischen Strahlungsquelle \mathbf{Q} und einem (beliebigen, aber festen) Ort im Streumedium, $\omega_0 = 2\pi / f_0$ die Kreisfrequenz, f_0 die Erregerfrequenz, $(\mathbf{R} + \mathbf{r})$ der Ortsvektor des (beliebigen, aber festen) Beobachtungsortes und $k = 2\pi / \lambda_0$ die Wellenzahl der Sekundärwelle. Die Wellenvektoren \mathbf{k} und \mathbf{k}_0 unterscheiden sich nur in ihrer Richtung. Im Allgemeinen ist die Streudichte orts- und zeitabhängig. Falls sich durch die Bestrahlung im Beobachtungszeitraum keine Änderungen in der Probe ergeben, kann die Zeitabhängigkeit vernachlässigt werden (vgl. Abschnitt zum Thema Lichtstreuung). Betrachtet man große Entfernungen $R' \gg r$ vom Beobachtungspunkt zum Streuvolumen und integriert über das gesamte Streuvolumen V , so ergibt sich die Intensität I der Streustrahlung wie folgt:

$$I(\mathbf{K}) \propto |E_S^{\text{ges}}|^2 \propto \left| \int_V \rho(\mathbf{r}) \exp(-i\mathbf{K}\mathbf{r}) d^3r \right|^2. \quad (2.9)$$

I hängt über den Streuvektor

$$\mathbf{K} = \mathbf{k} - \mathbf{k}_0 \quad (2.10)$$

von der Beobachtungsrichtung ab (Richtung von \mathbf{k}). Für periodische Strukturen lässt sich die Streudichte in eine Fourier-Reihe entwickeln [Ibach1999]:

$$\rho(\mathbf{r}) = \sum_{\mathbf{G}} \rho_{\mathbf{G}} \exp(i\mathbf{G}\mathbf{r}). \quad (2.11)$$

Der Vektor \mathbf{G} bezeichnet den Gittervektor des reziproken Gitters. Dieses wird durch die Basisvektoren \mathbf{g}_i , $i = 1, 2, 3$ gebildet. Es gilt:

$$\mathbf{G} = h\mathbf{g}_1 + k\mathbf{g}_2 + l\mathbf{g}_3. \quad (2.12)$$

Die ganzen Zahlen hkl werden Miller'sche Indizes genannt. Die Basis des reziproken Gitters ist mit den Basisvektoren \mathbf{a}_i des realen Gitters durch folgende Vorschrift verknüpft:

$$\mathbf{g}_i = 2\pi \frac{\mathbf{a}_j \times \mathbf{a}_k}{\mathbf{a}_i \cdot \mathbf{a}_j \times \mathbf{a}_k}. \quad (2.13)$$

Der Vektor $\mathbf{r}_n = n_1\mathbf{a}_1 + n_2\mathbf{a}_2 + n_3\mathbf{a}_3$ bezeichnet den Gittervektor des realen Gitters. Durch geeignete Wahl der ganzen Zahlen n_i , $i = 1, 2, 3$ kann jedes Streuzentrum (Atom oder Molekül) im Kristall erreicht werden. Setzt man nun Gl. 2.11 in Gl. 2.9 ein, so ergibt sich die Intensität der nun durch die periodische Struktur gebeugten Strahlung wie folgt:

$$I(\mathbf{K}) \propto \left| \sum_{\mathbf{G}} \rho_{\mathbf{G}} \int_V \exp[i(\mathbf{G} - \mathbf{K})\mathbf{r}] d^3r \right|^2. \quad (2.14)$$

Das Integral liefert nur erhöhte Werte in den Bragg-Reflexen, die die Laue-Bedingung

$$\mathbf{G} = \mathbf{K} \quad (2.15)$$

erfüllen. Aus Gl. 2.15 lässt sich relativ einfach die Bragg-Bedingung ableiten:

$$2d_{hkl} \sin(\Theta_{hkl}) = \lambda_0. \quad (2.16a)$$

Dabei ist der Netzebenenabstand über die Relation

$$d_{hkl} = 2\pi / G_{hkl} \quad (2.16b)$$

mit dem Betrag des reziproken Gittervektors des Bragg-Reflexes mit den Indizes hkl verknüpft. Im Experiment wird durch eine Bestimmung des Winkels Θ_{hkl} der Betrag des reziproken Gittervektors G_{hkl}^{exp} für jeden Reflex gemessen. Anschließend wird eine Basis \mathbf{g}_i gewählt und die möglichen Beträge G_{hkl}^{Basis} der reziproken Gittervektoren dieser Basis werden berechnet. Nun werden Übereinstimmungen mit $G_{hkl}^{\text{exp}} = G_{hkl}^{\text{Basis}}$ gesucht. Ist dies

für jeden gemessenen Reflex möglich, so sind alle Reflexe indiziert und die angenommene Basis ist korrekt. Mit Gl. 2.13 ergibt sich die reale Gitterstruktur.

2.3.2 Lichtbeugung

Bestrahlt man eine Probe, die ein Brechungsindex- und/oder Oberflächengitter enthält, mit sichtbarem Licht, so stellt man fest, dass grundsätzlich zwei Gittertypen existieren, die durch den Q -Faktor

$$Q = \frac{2\pi\lambda_0 d}{\Lambda^2 n_0} \quad (2.17)$$

unterschieden werden können [Klein1967, Moha-ram1978]. Darin sind λ_0 die Wellenlänge des an der Struktur gebeugten Lichtes, d die Schichtdicke, Λ die Gitterkonstante und n_0 der durchschnittliche Brechungsindex. Für hohe Werte ($Q > 10$) spricht man von "dicken" Bragg-Gittern, bei kleinen Werten $Q < 1$ von "dünnen" Gittern. Die wichtigsten Ansätze, um aus gemessenen Lichtintensitäten von Beugungsreflexen während und nach holographischer Einschreibung die Bildung eines Brechungsindex- und/oder Oberflächenreliefgitters quantitativ zu verfolgen, werden im Folgenden besprochen.

Theorie gekoppelter Wellen für "dicke" Bragg-Gitter

Ist $Q > 10$, so spricht man vom Bragg- oder "dicken" Gitter. Dieses zeichnet sich dadurch aus, dass nur unter einem bestimmten Einfallswinkel, dem Bragg-Winkel, genau ein Beugungsreflex erscheint. Unter allen anderen Winkeln verschwindet dieser durch destruktive Interferenz der Beugungsordnungen. Für diesen Gitterbereich hat Kogelnik 1969 eine Theorie auf der Basis gekoppelter Wellen entwickelt [Kogelnik-1969, Eichler1986]. Die Beugung an Oberflächengittern wird dabei nicht berücksichtigt.

Der Ausgangspunkt der Theorie liegt in der allgemeinen Helmholtz- oder Wellengleichung [Demtröder1999]

$$\Delta \mathbf{E}(\mathbf{r}, t) = \mu_0 \sigma \frac{\partial \mathbf{E}(\mathbf{r}, t)}{\partial t} - \frac{\varepsilon}{c^2} \frac{\partial^2 \mathbf{E}(\mathbf{r}, t)}{\partial t^2}, \quad (2.18)$$

die für den Fall kosinusförmiger Leitfähigkeit σ bzw. Dielektrizitätszahl ε

$$\begin{aligned}\sigma(x) &= \sigma_m + \Delta\sigma \cos(\mathbf{Gr}), \\ \varepsilon(x) &= \varepsilon_m + \Delta\varepsilon \cos(\mathbf{Gr})\end{aligned}\tag{2.19}$$

gelöst wird. Der reziproke Gittervektor \mathbf{G} wird durch das eingestellte holographische Interferenzmuster vorgegeben. $\mu_0 = 4\pi \times 10^{-7}$ Vs/(Am) in Gl. 2.18 bezeichnet die magnetische Permeabilitätskonstante, $c = 2,998 \times 10^8$ m/s die Vakuumlichtgeschwindigkeit und $\mathbf{E}(\mathbf{r}, t)$ die elektrische Feldstärke des auslesenden Lichtes. Eine Betrachtung der Wellenausbreitung im Gitterbereich führt auf einen Satz gekoppelter Differentialgleichungen, bezogen auf die Amplitude der gebeugten Wellen.

Die Lösungen der Wellengleichung sollen für den in der Praxis häufig auftretenden Spezialfall eines absorptionsfreien Transmissionsgitters mit $\sigma(x) = 0$, das mit einem Laser in der Nähe des Bragg-Winkels ausgelesen wird, im Folgenden kurz erläutert werden. Ausführlichere Betrachtungen findet man unter [Kogelnik1969] oder [Draude-2003]. Das die Probenstruktur erzeugende holographische Lichtmuster falle symmetrisch ein, so dass das periodische Brechungsindexmuster senkrecht zur Oberfläche verläuft. Unter diesen Bedingungen ergibt sich für das Verhältnis der Intensitäten I_b des gebeugten Strahles und der Intensität I_t des die Probe durchlaufenden Strahles

$$\eta_B = \frac{I_d}{I_t} = \frac{\nu^2}{\nu^2 + \xi^2} \sin^2(\nu^2 + \xi^2).\tag{2.20a}$$

η_B wird auch Beugungswirkungsgrad (BWG) oder Beugungseffizienz für dicke Gitter genannt. Über die Funktionen

$$\begin{aligned}\nu(\Delta n) &= \frac{\pi d}{\lambda_0 \cos(\alpha_B)} \Delta n, \\ \xi(\Delta\alpha) &= \frac{\pi d}{\Lambda} \Delta\alpha\end{aligned}\tag{2.20b}$$

ist die Intensität des Beugungsreflexes mit der Brechungsindexmodulation Δn (s. Gl. 2.5) und der Abweichung $\Delta\alpha$ des Einfallswinkels des gebeugten Lichtes vom Bragg-Winkel α_B verknüpft. Für α_B gilt die Bragg'sche Gleichung

$$2\Lambda \sin(\alpha_{B,m}) = m\lambda_0.\tag{2.21}$$

Dabei ist m die Ordnung des Reflexes. Über eine zeitabhängige Messung von $\eta_B(t)$ kann mittels der Gln. 2.20 $\Delta n(t)$ ermittelt werden.

Abb. 2.15 zeigt eine Simulation des Beugungswirkungsgrades als Funktion von $\Delta\alpha$ und Δn :

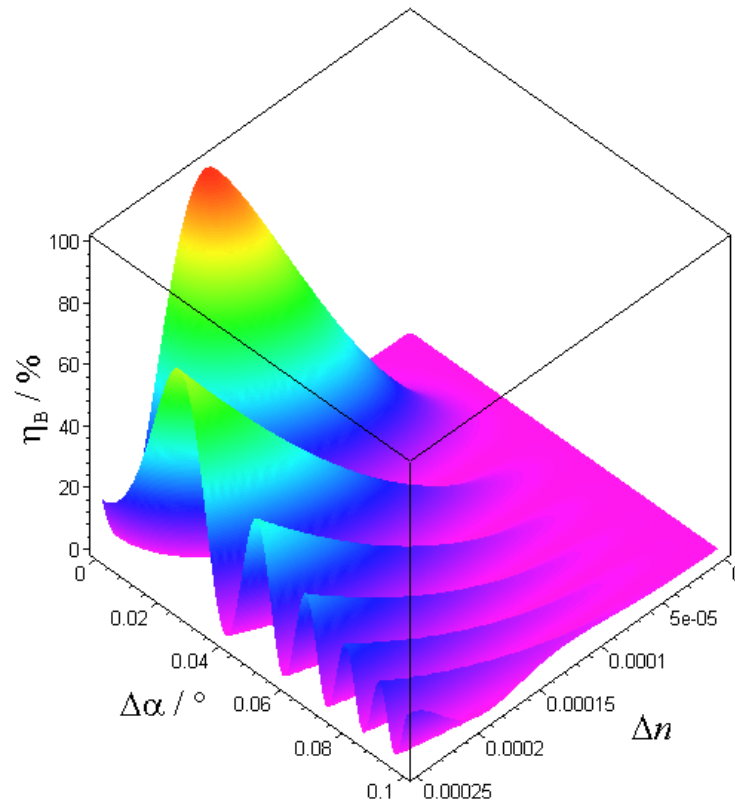


Abbildung 2.15: Simulation der Beugungseffizienz η_B für ein PMMA-Photopolymer mit den Parametern $d = 1,5 \text{ mm}$, $n_0 = 1,491$, $\lambda_0 = 633 \text{ nm}$, $\Lambda = 2 \text{ }\mu\text{m}$ ($\alpha_B = 9,105^\circ$), $Q = 1000$ [Draude2003, Draude2005].

Höchste Beugungseffizienzen bis zu $\eta_B = 100 \text{ %}$ werden für kleine Brechungsindexmodulationen Δn nur im Bragg-Winkel erreicht ($\Delta\alpha = 0$). Minima liegen immer bei $\eta_B = 0$.

Berechnung der Transmissionsfunktion für "dünne" Gitter

Vom Raman-Nath- oder "dünnen" Gitterbereich spricht man bei Q -Werten kleiner als eins. Kommerziell erhältliche Beugungsgitter entstammen meist diesem Bereich und zeichnen sich dadurch aus, dass unter jedem Einfallswinkel je nach Verhältnis von Wellenlänge zu Gitterkonstante mindestens drei Beugungsordnungen sichtbar sind (0., +1. und -1. Ordnung).

Die Berechnung des Beugungswirkungsgrades für diesen Fall verläuft nach dem gleichen Schema wie im obigen Abschnitt. Die Helmholtz-Gleichung wird für den Fall einer in z -Richtung laufenden ebenen Welle gelöst, deren Amplitude durch das Transmissionsvermögen eines kosinusförmigen Gitters moduliert wird. Unmittelbar vor dem Gitter kann die Welle durch

$$\mathbf{E}(z, t) = \mathbf{E}_0 \exp[i(kz - \omega_0 t)], \quad z < 0 \quad (2.22)$$

beschrieben werden. Eine Kopplung der Beugungsordnungen innerhalb des Gitterbereiches braucht in diesem Fall nicht berücksichtigt zu werden. Im Falle eines Gitters kann der Transmissionskoeffizient in eine Fourier-Reihe entwickelt werden (vgl. Gl. 2.13):

$$\tau(x) = \sum_m \tau_m \exp(im2\pi x / \Lambda). \quad (2.23)$$

Unmittelbar hinter dem Gitterbereich bei $z \equiv 0$ ist die Amplitude durch τ moduliert:

$$\mathbf{E}(x, z = 0, t) = \mathbf{E}_0 \tau(x) \exp(-i\omega_0 t). \quad (2.24)$$

Im Halbraum $z > 0$ hinter dem Gitter kann die Welle als Summe über die einzelnen Beugungsreflexe der Ordnung m dargestellt werden(s. auch Abb. 2.16):

$$\mathbf{E}(x, z, t) = \sum_m \mathbf{E}_{0,m} \exp\left[i\left(k_m x + \sqrt{k^2 - k_m^2} z - \omega_0 t\right)\right]. \quad (2.25)$$

Ein Vergleich der Gln. 2.24 und 2.25 bei $z = 0$ liefert die Bedingung

$$\sum_m \mathbf{E}_{0,m} \exp(ik_m x) = \mathbf{E}_0 \tau(x). \quad (2.26)$$

Einsetzen der Gl. 2.23 ergibt die Wellenvektoren der m -ten Beugungsordnung. Für den Fall senkrechten Lichteinfalls gilt:

$$k_m = m2\pi / \Lambda. \quad (2.27)$$

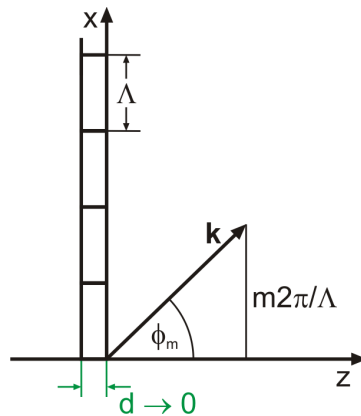


Abbildung 2.16: Zur Berechnung des Beugungswirkungsgrades dünner Gitter [Eichler1986].

Dies entspricht der bekannten Bedingung für die Richtungen des m -ten Hauptmaximums im Beugungsbild (s. Abb. 2.16):

$$\Lambda \sin(\phi_m) = m\lambda_0. \quad (2.28)$$

Ist die Welle in y -Richtung linear polarisiert, gilt für die Fourier-Koeffizienten in Gl. 2.26:

$$E_{0,m} = \int_{-\Lambda/2}^{\Lambda/2} E_0 \tau(x) \exp(i2\pi mx / \Lambda) \quad (2.29)$$

$E_{0,m}$ entspricht dem Betrag der Amplitude der m -ten Beugungsordnung. Für kosinusförmige Modulationen von τ kann das Integral mit Hilfe der Besselfunktion m -ter Ordnung J_m umgeschrieben werden:

$$E_{0,m} = E_0 i^m J_m(\phi). \quad (2.30)$$

Die Phase ϕ ist abhängig vom Gittertyp. Für ein Brechungsindexgitter ist $\phi = \phi_n$ und für ein Oberflächengitter $\phi = \phi_d$. Liegen beide Anteile vor, so addieren sich die Phasen [Smith1977] (s. auch Gl. 2.5 und 2.6):

$$\phi(t) = \phi_n + \phi_d = \frac{2\pi}{\lambda_0 \cos(\alpha)} [d_m \Delta n + (n_m - 1) \Delta h]. \quad (2.31)$$

Der Beugungswirkungsgrad η besteht für diesen Gittertypus aus dem Verhältnis der Intensitäten des einfallenden und des abgebeugten Lichtes der m -ten Ordnung:

$$\eta_m \propto \left| \frac{E_{0,m}}{E_0} \right|^2 = |J_m(\phi)|^2. \quad (2.32)$$

In der Formel wird davon ausgegangen, dass Oberflächen- und Brechungsindexgitter in Phase liegen. Neuere Literaturstellen führen eine Phasendifferenz φ zwischen Brechungsindex- und Oberflächenanteil ein [Reinke2004, Sobolewska2007]. Dann geht Gl. 2.31 über in

$$\begin{aligned} \phi(t) &= \phi_n + \phi_d = \\ &= \frac{2\pi}{\lambda_0 \cos(\alpha)} \sqrt{(d_m \Delta n)^2 + [(n_m - 1) \Delta h]^2 + 2 d_m \Delta n \cdot (n_m - 1) \Delta h \cos(\varphi)}. \end{aligned} \quad (2.33)$$

Abb. 2.17 zeigt eine Simulation des Beugungswirkungsgrades der 1. Beugungsordnung η_1 für den Fall in Phase liegender Modulationen ($\varphi = 0$) und um 180° phasenverschobener Modulationen ($\varphi = \pi$).

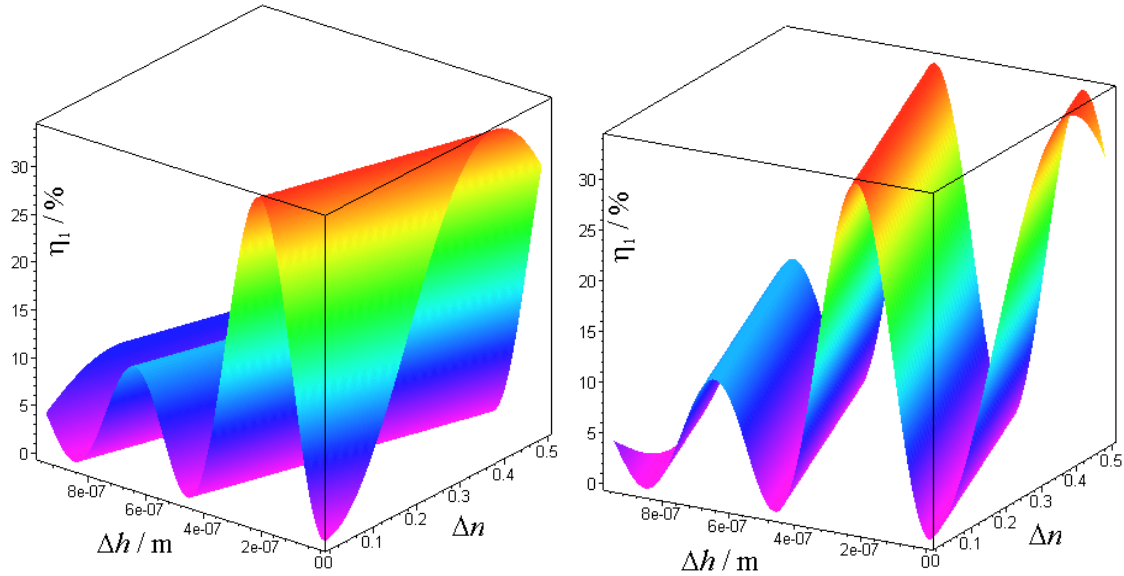


Abbildung 2.17: Simulation der Gln. 2.32 und 2.33 "nahe am Experiment" mit den Parametern $n_m = 1,82$ (entspricht zum Beispiel dem von AZOPD, s. Kap. 4.3), $d_m = 480 \text{ nm}$, $\lambda_0 = 633 \text{ nm}$, $\Lambda = 2 \mu\text{m}$, $\alpha = 0^\circ$, $Q = 0,3$. Links: Phasendifferenz $\varphi = 0$, rechts: $\varphi = \pi$.

Die Brechungsindexmodulation spielt nur bei großen Werten im Bereich $\Delta n \approx 0,05$ eine wesentliche Rolle. Für $\Delta n < 0,05$ hängt der Beugungswirkungsgrad im Wesentlichen von der Relieftiefe Δh des Oberflächengitters ab. Maximale Wirkungsgrade bis $\eta = 33 \%$ werden bei Relieftiefen um $\Delta h = 150 \text{ nm}$ erreicht. Minima des Beugungswirkungsgrades liegen ausschließlich bei $\eta = 0$.

Allgemeine Behandlung der Lichtstreuung für laserinduzierte Polymergitter

Ein neuer theoretischer Ansatz zur experimentellen Bestimmung der Modulationstiefen dualer Gitter mit Brechungsindex- und Oberflächenreliefanteil aus dem Beugungswirkungsgrad wurde von U. Pietsch 2002 vorgenommen und getestet [Geue2002, Pietsch2002, Henneberg2003, Henneberg2004]. Analog zur Vorgehensweise im Bereich photonischer Kristalle wird versucht, Ergebnisse aus der Festkörperphysik für die Beugung an atomaren Strukturen auf die Beugung an Brechungsindexstrukturen in der Optik zu übertragen [Joannop.1995].

Ausgangspunkt ist die Amplitude A aller im Volumen V gestreuten Sekundärwellen in der Richtung $\mathbf{K} = \mathbf{k} - \mathbf{k}_0$ (s. Gl. 2.9):

$$A(\mathbf{K}) \propto \int_V \rho(\mathbf{r}) \exp(-i\mathbf{K}\mathbf{r}) d^3r. \quad (2.9b)$$

Der Übergang von der Festkörperphysik zur Optik geschieht durch die Ersetzung der Streudichte $\rho(\mathbf{r})$ durch den Fresnel'schen Streukoeffizienten $R(\mathbf{r})$:

$$A(\mathbf{K}) \propto \int_V R(\mathbf{r}) \exp(-i\mathbf{K}\mathbf{r}) d^3r. \quad (2.34)$$

Allgemein kann der Fresnel'sche Streukoeffizient aus den z -Komponenten der Übergangsmomente berechnet werden [Marx2000]:

$$R(\mathbf{r}) = \frac{q_z(\mathbf{r}) - q_z^0(\mathbf{r})}{q_z(\mathbf{r}) + q_z^0(\mathbf{r})}. \quad (2.35)$$

Das Übergangsmoment (Streuvektor) für den Durchgang der einfallenden Welle durch die Grenzfläche Luft/Polymer wird im Folgenden etwas ausführlicher behandelt, da die bereits entwickelten Formeln für die Beugung am Gitter in Reflexion auf die in dieser Arbeit betrachtete Beugung in Transmission erweitert werden sollen. Abb. 2.18 zeigt die Versuchsgeometrie.

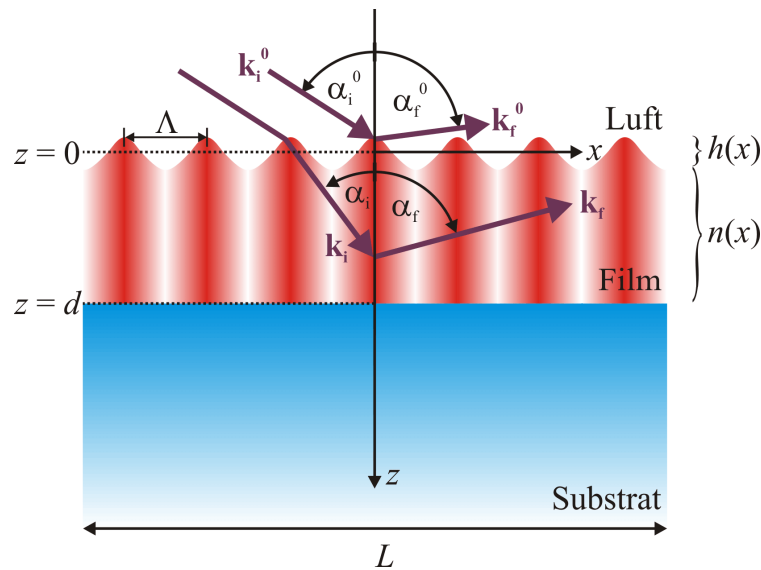


Abbildung 2.18: Berechnung des Fresnel'schen Streukoeffizienten nach Pietsch [Pietsch2002, modifiziert].

Das auslesende Licht fällt unter dem Winkel $\alpha_i^0 \in (0, \pi/2)$ aus der Luft auf das Medium und wird gestreut. Die auftretende Beugungsordnung wird unter dem Winkel α_f^0 betrachtet. Wird das Licht im Medium gestreut, so ändern sich die Winkel aufgrund von Brechung zu α_i und α_f . Im Experiment wird die Beugungsordnung unter dem Winkel α_f^0 beobachtet. Es gilt:

Beugungsordnungen in Reflexion:

$\alpha_f^0 \in (0, \pi/2)$: positive Indizierung,

$\alpha_f^0 \in (-\pi/2, 0)$: negative Indizierung (s. Abb. 2.18).

(2.36)

Beugungsordnungen in Transmission:

$\alpha_f^0 \in (\pi/2, \pi)$: positive Indizierung,

$\alpha_f^0 \in (-\pi, -\pi/2)$: negative Indizierung (s. Abb. 2.18).

Für das Übergangsmoment q_0 in Luft ergibt sich:

$$\begin{aligned} \mathbf{q}^0 &= \mathbf{K}^0 = \mathbf{k}_f^0 - \mathbf{k}_i^0 \Leftrightarrow \\ q_x^0 &= k_0[-\sin(\alpha_f^0) - \sin(\alpha_i^0)], \\ \Leftrightarrow q_y^0 &= 0, \\ q_z^0 &= k_0[-\cos(\alpha_f^0) - \cos(\alpha_i^0)]. \end{aligned} \quad (2.37)$$

Im Medium gilt:

$$\begin{aligned} q_x &= k[-\sin(\alpha_f) - \sin(\alpha_i)], \\ q_y &= 0, \\ q_z &= k[-\cos(\alpha_f) - \cos(\alpha_i)]. \end{aligned} \quad (2.38)$$

Aufgrund der Impulserhaltung gilt:

$$\begin{aligned} q_x &= q_x^0, \\ q_z &= q_z(x) = n(x)q_z^0. \end{aligned} \quad (2.39)$$

Für das duale Gitter werden folgende Annahmen getroffen:

$$\begin{aligned} n &= n(x) = n_m[1 + \Delta n \cos(2\pi x / \Lambda)], \\ h &= h(x) = \Delta h \cos(2\pi x / \Lambda). \end{aligned} \quad (2.40)$$

Damit ergibt sich für den Fresnel'schen Streukoeffizienten

$$R(\mathbf{r}) = \frac{q_z(x) - q_z^0(x)}{q_z(x) + q_z^0(x)} = \frac{1 - n(x)}{1 + n(x)} \approx C - \frac{\Delta n}{2} \cos(2\pi x / \Lambda). \quad (2.41)$$

Die Konstante hat den Wert

$$C \approx \frac{1 - n_m}{1 + n_m} - \text{const} \cdot (\Delta n)^2. \quad (2.42)$$

Unter der Näherung, dass sich der Brechungsindex im Oberflächengitterbereich nicht ändert, kann die Integration über das Volumen $V = L^3$ durchgeführt werden. Eine ausführliche Rechnung findet man in [Pietsch2002, Henneberg2004, Verpoort2005]. Für den Beugungswirkungsgrad der m -ten Beugungsordnung ergibt sich

$$\eta_m = I_b / I_0 \propto |A(q)|^2 \propto |J_m(q_{zp} \Delta h) - \exp(iq_{zp} d) J_m(q_{zp} d \Delta n)|^2. \quad (2.43a)$$

I_b/I_0 ist das Verhältnis aus der Intensität in der Beugungsordnung und der einfallenden Intensität. Δh und Δn sind die Modulationstiefen des Relief- bzw. Brechungsindexgitters, d die Schichtdicke und q_{zp} der Betrag der (unmodulierten) z -Komponente des Übergangsmomentes im Polymerfilm:

$$q_{zp} = |n_m q_z^0| = n_m k_0 |-\cos(\alpha_f^0) - \cos(\alpha_i^0)|. \quad (2.43b)$$

Die folgende Abbildung zeigt eine Simulation des Beugungswirkungsgrades als Funktion von Δn und Δh nach Gl. 2.43:

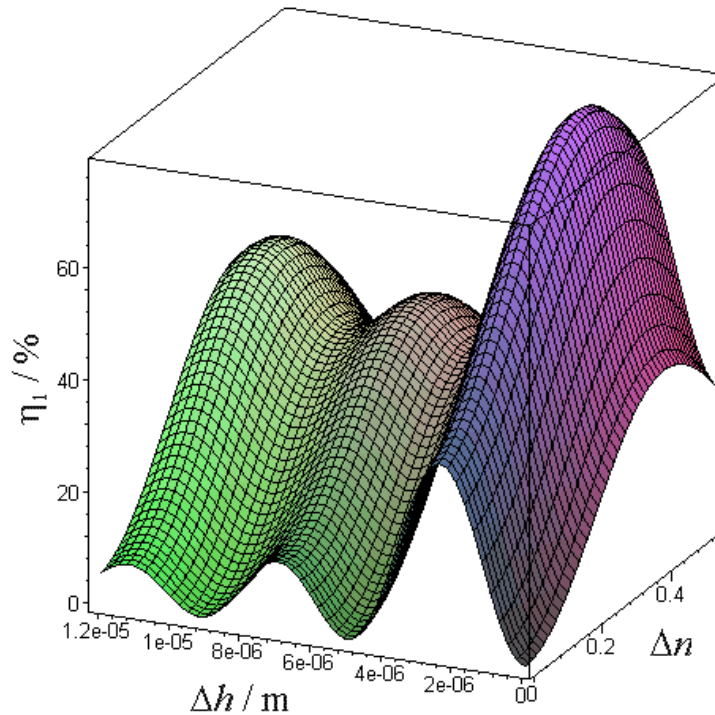


Abbildung 2.19: Simulation des Beugungswirkungsgrades nach Gl. 2.43 „nahe am Experiment“ mit den Parametern $n_m = 1,82$, $d_m = 6 \mu m$, $\lambda_0 = 633 nm$, $\Lambda = 2 \mu m$, $\alpha = 0^\circ$, $Q = 3,28$.

Abb. 2.19 zeigt einige Unterschiede im Vergleich zu Abb. 2.17. Waren bisher Beugungswirkungsgrade bis 33 % möglich, so kann η in diesem Fall Werte bis zu $\eta \leq 80 \%$ annehmen. Ein weiterer Unterschied liegt darin, dass für eine endliche Brechungsindexmodulation die Minima von η nicht mehr im Nullpunkt liegen. Dieses Verhalten ist innerhalb dieser Arbeit in vielen Experimenten beobachtet worden. Aus diesem Grund wird die Funktion Gl. 2.43 zur Auswertung herangezogen.

Kapitel 3

Experimentelles

3.1 Charakterisierung dünner Schichten mit Messmethoden auf Wellenleiterbasis

Zur quantitativen Auswertung von Beugungseffizienzen holographisch erzeugter Gitter ist es notwendig, den Brechungsindex und die Schichtdicke des jeweiligen Materialsystems zu kennen. Für die Messung dieser Parameter eignen sich im Besonderen Messmethoden auf Wellenleiterbasis. Zunächst werden die Prinzipien der Wellenleitung anhand des Schichtwellenleiters verdeutlicht. Darauf folgen Überlegungen zur Einkopplung von Licht in einen Wellenleiter. Zum Abschluss wird die in dieser Arbeit verwendete Messmethode der m-Linien-Spektroskopie erläutert.

3.1.1 Das Prinzip des Schichtwellenleiters

Der einfachste Schichtwellenleiter setzt sich aus einem Substrat mit Brechungsindex n_s , einer Deckschicht mit Brechungsindex n_d und einem dazwischen liegenden Film der Dicke d mit dem Brechungsindex n_f mit $n_f > n_s, n_d$ zusammen (Dreischichtsystem). Die Deckschicht kann dabei aus Luft bestehen. Breitet sich Licht im Film aus, so gibt es drei Möglichkeiten der Ausbreitung (s. Abb. 3.1) [Kersten1983, Karthe1991, Bludau1998].

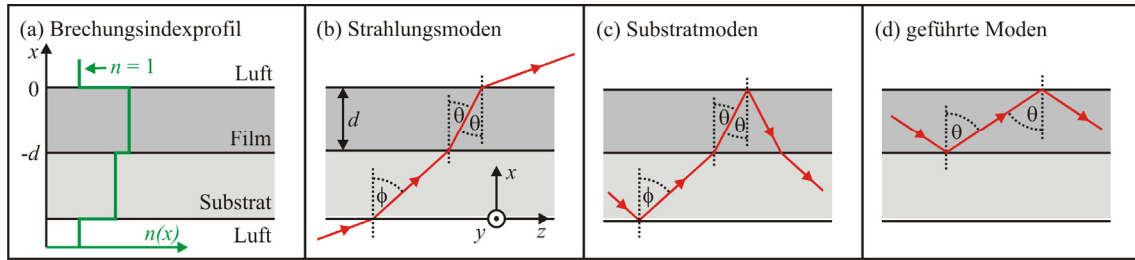


Abbildung 3.1: Zum Prinzip des Schichtwellenleiters für Luft als Deckschicht.

Für Winkel

$$\begin{aligned} \Theta < \Theta_G^{f,d} &= \arcsin(n_d / n_f) \\ \phi < \phi_G^{s,L} &= \arcsin(n_d / n_s) \end{aligned} \quad (3.1)$$

kleiner als die Grenzwinkel der Totalreflexion für die Grenzflächen Film/Deckschicht bzw. Substrat/Luft bricht Licht aus beiden Grenzflächen heraus und man spricht von Strahlungsmoden (s. Abb. 3.1b). Vergrößert man den Winkel θ , so wird zunächst an der Grenzfläche Film/Luft und dann an der Grenzfläche Substrat/Luft die Bedingung für Totalreflexion erfüllt. In diesem Fall wird Licht im System Substrat/Film geführt und man spricht von Substratmoden. Gilt

$$\begin{aligned} \Theta > \Theta_G^{f,d} &= \arcsin(n_d / n_f), \\ \Theta > \Theta_G^{f,s} &= \arcsin(n_s / n_f), \end{aligned} \quad (3.2)$$

so sind die Bedingungen für Totalreflexion an beiden Grenzflächen des Films erfüllt und Licht verbleibt im Film. Kann das Licht über große Entfernungen geleitet werden, spricht man von geführten Moden. Entstehen im Film merkliche Lichtverluste, z.B. durch Absorption, Streuung oder Auskopplung (s.u.), so dass eine endliche Verweilstrecke im Film entsteht, spricht man von Leckwellen.

Das Modenspektrum von Strahlungsmoden und Substratmoden ist kontinuierlich, die möglichen Lichtführungswinkel liegen quasi kontinuierlich beieinander. Für dicke Filme ($\sim \text{mm}$) ist das im Fall geführter Moden auch so. Verkleinert man die Schichtdicke jedoch in den Bereich einiger Wellenlängen ($\sim \mu\text{m}$), so entsteht ein Resonanzphänomen, d.h. nur noch unter diskreten Modenwinkeln ist Lichtausbreitung im Film möglich. In diesem Fall spricht man von einem diskreten Modenspektrum.

Um das Modenspektrum geführter Wellen (bzw. Leckwellen) theoretisch zu ermitteln, wird die Wellengleichung für ebene Wellen gelöst. Die Parameter des betrachteten Schichtsystems gehen dabei in den Verlauf der Dielektrizitätskonstanten (bzw. Brechungsindex) ein. In der Regel betrachtet man zwei Fälle. Für TE-Polarisation (TE = transversal-elektrisch) besitzt die elektrische Feldstärke nur eine Komponente in

y -Richtung, $E_x = E_z = 0$ (Koordinatensystem s. Abb. 3.1b). Für TM-Polarisation (TM = transversal-magnetisch) wird die Wellengleichung für die magnetische Feldstärke \mathbf{H} gelöst, dabei ist $H_y \neq 0$, $H_x = H_z = 0$. Die elektrische Feldstärke kann dann aus den Maxwell-Gleichungen errechnet werden. Im Folgenden sollen die Ergebnisse für einige Spezialfälle kurz dargestellt werden.

Im Falle TE-polarisierten Lichts ergibt sich für ein Schichtsystem mit dem Brechungsindexverlauf nach Abb. 3.1a für die elektrische Feldstärke in z -Richtung eine laufende Welle, deren Amplitude x -abhängig ist und im Substrat- und Deckschichtbereich exponentiell abfällt (evaneszente Felder) [Kersten1983]:

$$\begin{aligned} \mathbf{E}(\mathbf{r}, t) &= E_y(x) \exp[i(\beta_m z - \omega t)] \mathbf{e}_y, \\ x > 0: \quad E_y(x) &= E_0 \exp(-\alpha_m k_0 x), \\ -d \leq x \leq 0: \quad E_y(x) &= E_0 [\cos(k_0 \gamma_m x) - \alpha_m \sin(k_0 \gamma_m x) / \gamma_m], \\ x < -d: \quad E_y(x) &= E_0 [\cos(k_0 \gamma_m d) + \alpha \sin(k_0 \gamma_m d) / \gamma_m] \exp[-\sigma_m k_0 (x + d)]. \end{aligned} \quad (3.3a)$$

Für die Konstanten gilt

$$\begin{aligned} \alpha_m &= \sqrt{n_{\text{eff},m}^2 - n_d^2}, \\ \gamma_m &= \sqrt{n_f^2 - n_{\text{eff},m}^2}, \\ \sigma_m &= \sqrt{n_{\text{eff},m}^2 - n_s^2}. \end{aligned} \quad (3.3b)$$

Die Phasenausbreitungskonstante β_m ist über den effektiven Brechungsindex $n_{\text{eff},m}$ der Mode mit dem Modenindex m und dem Modenwinkel θ_m verknüpft:

$$\beta_m = n_{\text{eff},m} k_0 = n_f \sin(\Theta_m) k_0. \quad (3.4)$$

Die Phasenausbreitungskonstante der m -ten Mode β_m für ein gegebenes Schichtsystem liefert die transversale Resonanzbedingung

$$dk_0 \gamma - \arctan(q_2 \sigma / \gamma) - \arctan(q_3 \alpha / \gamma) = m\pi \quad (3.5)$$

mit $q_i = 1$ (TE-Wellen) bzw. $q_2 = (n_f/n_s)^2$ und $q_3 = (n_f/n_d)^2$ (TM-Wellen), $k_0 = 2\pi/\lambda_0$, λ_0 = Vakuumwellenlänge. Abb. 3.2 zeigt die Amplituden der ersten fünf Moden TE_0 bis TE_4 eines Schichtsystems mit den Parametern $n_f = 1,515$ (Glas), $d = 5 \mu\text{m}$, $n_d = 1,0003$ (Luft), $n_s = 1,465$ (Quarzglas), $\lambda_0 = 850 \text{ nm}$ [(AlGa)As-Halbleiterlaser].

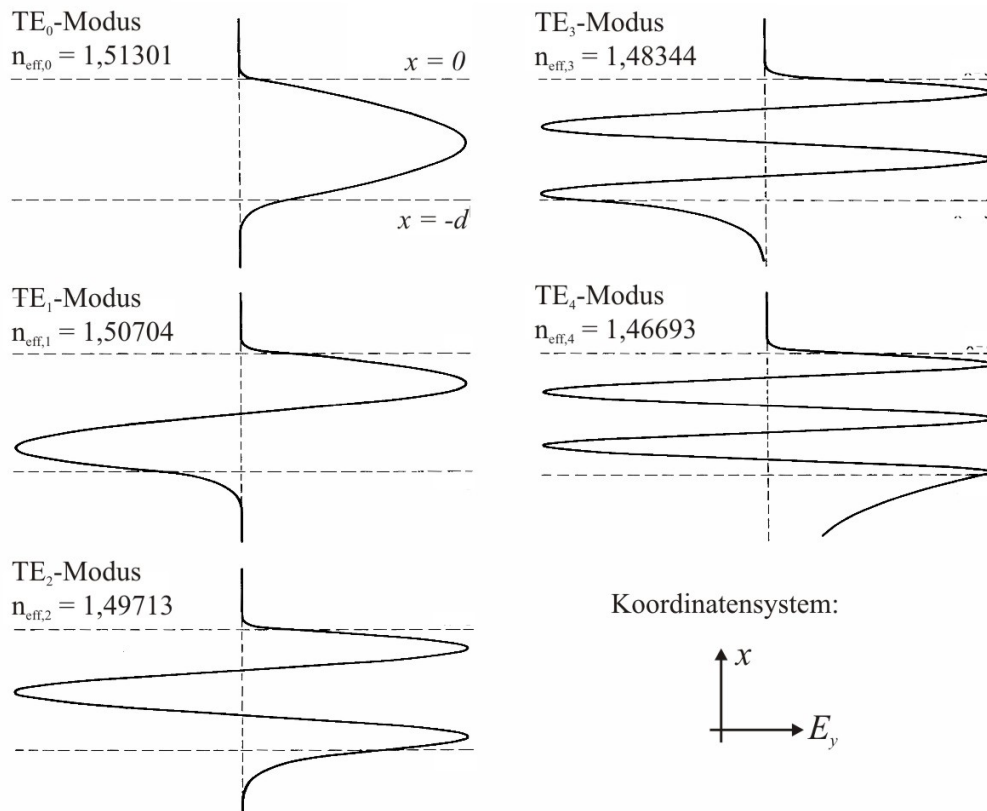


Abbildung 3.2: Amplituden der elektrischen Feldstärke, Moden TE_0 bis TE_4 eines dreischichtigen Wellenleiters [Kersten1983].

Im Falle der TM-Polarisation erhält man analoge Funktionen für die Moden TM_0 bis TM_n , $n \geq 1$, für die y-Komponente der magnetischen Feldstärke H_y .

Verwendet man als Deckschicht anstelle des Dielektrikums ein Metall, so geht die Mode TM_0 in eine Oberflächenplasmonenresonanz über [Raether1980, Knoll1998]. Diese besteht aus einer laufenden Welle in z-Richtung, deren Intensität an der Grenzschicht Metall/Dielektrikum maximal ist und zu beiden Seiten in x-Richtung exponentiell abfällt (evaneszente Welle, s. Abb. 3.3). Die Amplituden der Moden TM_1 - TM_n , $n = 1, 2, \dots$ bzw. TE_0 - TE_p , $p = 0, 1, 2, \dots$ ähneln qualitativ den in Abb. 3.2 gezeigten Verläufen.

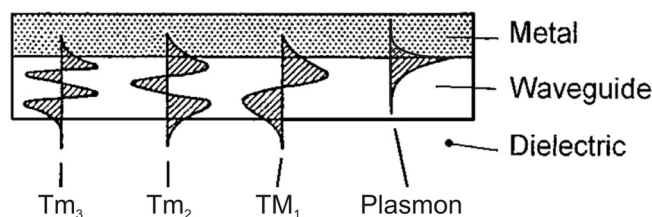


Abbildung 3.3: Qualitative Verläufe der Amplituden der elektrischen Feldstärke des Oberflächenplasmons und der Moden TM_{1-3} [Knoll1998].

Für Reflexionsvermögen $R < 1$ der Grenzfläche Film/Metall verliert die Mode jedoch bei jeder Reflexion Energie. In diesem Fall spricht man von Leckwellen.

3.1.2 Koppler

Die Bedingungen Gl. 3.2 für Totalreflexion an beiden Grenzflächen der wellenführenden Schicht machen es schwierig, Licht in diese Schicht hinein- oder herauszubekommen. Einstrahlung aus dem Deckschicht- oder Substrathalbraum gelingt hier nicht, Licht muss stattdessen ein- bzw. ausgekoppelt werden. Für die Koppeleffektivität η_K gilt [Yariv1973, Hunsperger1984, Karthe1991]:

$$\eta_K = \frac{P_e}{P_0} = \frac{\left| \iint_V \psi_0(x, y) \psi_w^*(x, y) dx dy \right|}{\iint_V |\psi_0(x, y)|^2 dx dy \cdot \iint_V |\psi_w(x, y)|^2 dx dy} . \quad (3.6)$$

Dabei bezeichnen P_e und P_0 die in den Wellenleiter eingekoppelte bzw. die ankommende Lichtleistung und ψ_0 und ψ_w die Feldverteilungen (Amplituden) des ankommenden Lichtbündels bzw. der Wellenleitermode. Das Integral erstreckt sich über den gesamten Raum. Für einen Schichtwellenleiter ist ψ_w durch Gl. 3.3 gegeben. Koppelemente beeinflussen die Funktion ψ_0 . Ziel ist es, eine möglichst gute Übereinstimmung von ψ_0 mit ψ_w zu erzielen, so dass die Koppeleffektivität maximal wird. Zwei Faktoren spielen dabei eine besondere Rolle:

- Die Phasenanpassbedingung muss erfüllt werden. Diese besteht aus der Bedingung für Gleichheit der z -Komponenten der Wellenvektoren der geführten und der Eingangswelle. Mit Gl. 3.3a und Gl. 3.4 gilt:

$$\begin{aligned} k_{0,z} &= \beta_w, \\ \beta_w &= \beta_m = n_{eff} k_0 = n_f \sin(\Theta_m) k_0. \end{aligned} \quad (3.7)$$

- Die Feldverteilungen müssen ein möglichst großes Überlappungsgebiet besitzen.

$k_{0,z}$ ist die z -Komponente des Wellenvektors des einfallenden Lichtes. Im Folgenden soll die Realisierung dieser Bedingungen für drei wichtige Koppelemente besprochen werden.

Stirnflächenkoppler

Abb. 3.4 zeigt das Prinzip des Stirnflächenkopplers.

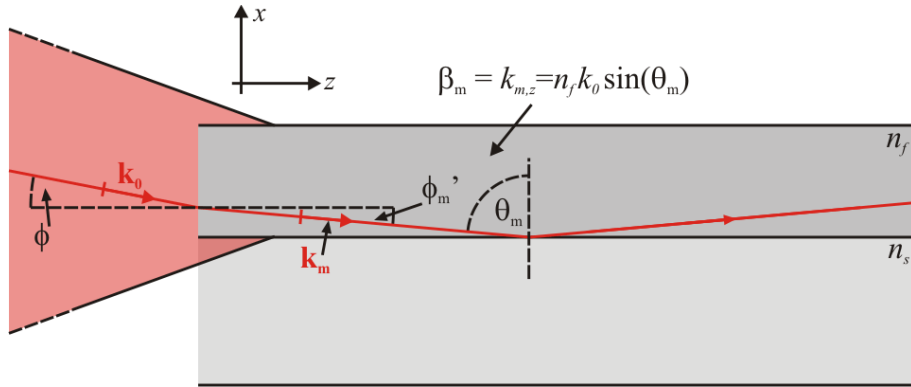


Abbildung 3.4: Zum Prinzip des Stirnflächenkopplers.

Eine ebene Welle wird mittels eines Mikroskopobjektivs auf die Stirnfläche eines Wellenleiters fokussiert. Alle Strahlen, für die die Phasenbedingung erfüllt ist, treten unter Berücksichtigung des Snellius'schen Brechungsgesetzes in den Wellenleiter ein.

Die Phasenanpassbedingung lautet (s. Abb. 3.4):

$$k_0 \cos(\phi) = k_0 n_f \sin(\Theta_m) . \quad (3.8)$$

Sollen alle Moden angeregt werden, so muss für den Winkel

$$\phi_{\max} \geq \phi_{m,\max}' = \arcsin[n_f \cos(\Theta_{m,\max})] \quad (3.9)$$

gelten. Falls diese Bedingung nicht gilt, können nur Moden mit kleinem Modenindex bzw. großem Modenwinkel angeregt werden.

Die Überlappungsbedingung ist gut erfüllt, sofern die Intensität der einfallenden Strahlung auf den Film fokussiert wird. Es werden alle Moden gleichzeitig angeregt. Die Koppeleffektivität ist jedoch nicht besonders groß, da alle Strahlen, für die Gl. 3.8 nicht gilt, reflektiert werden und diese damit nicht zur eingekoppelten Lichtleistung beitragen.

Innerhalb dieser Arbeit wird der Stirnflächenkoppler primär zur Lichtauskopplung aus Schichtwellenleitern verwendet. Zur Einkopplung eignet er sich im Besonderen bei Wellenleitern mit zylindrischer Geometrie (z.B. Lichtleitfasern).

Prismenkoppler

Fällt Licht innerhalb eines hochbrechenden Prismas auf eine Grenzfläche zu Luft, entsteht schon bei relativ kleinen Winkeln Totalreflexion ($n_P = 1,84 \rightarrow \phi_G = 32,9^\circ$). In diesem Fall bildet sich im angrenzenden Medium eine in z -Richtung laufende Welle, die in x -Richtung exponentiell abfällt (evaneszente Welle ψ_0 , s. Abb. 3.5).

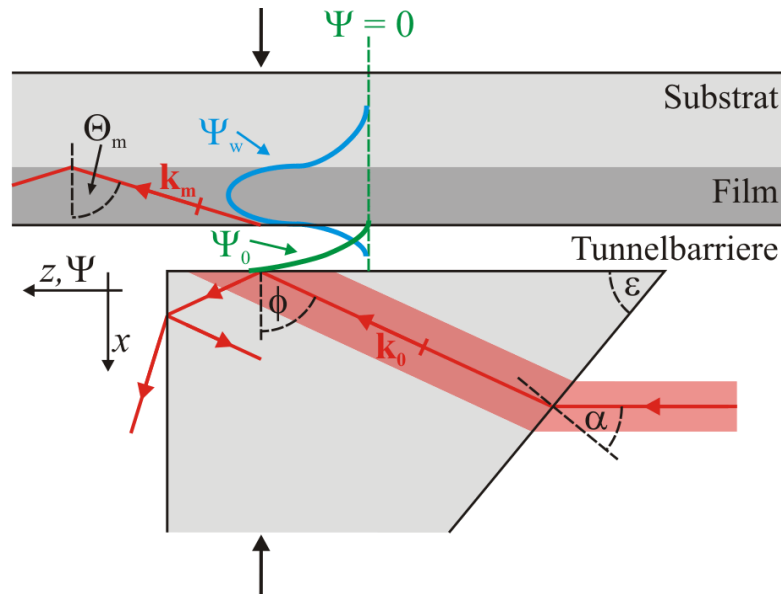


Abbildung 3.5: Zum Prinzip des Prismenkopplers.

Die Phasenanpassbedingung lautet mit Gl. 3.7

$$\begin{aligned} k_{0,z} &= k_0 n_P \sin(\phi) = k_0 n_f \sin(\Theta_m), \\ \phi &= \varepsilon + \arcsin[n_{Luft} \sin(\alpha) / n_P]. \end{aligned} \quad (3.10)$$

Durch Einstellen des Winkels ϕ über den Einfallswinkel α ist jede Mode selektiv anregbar, solange der Prismenindex n_P größer ist als der Filmindex n_f . Ist das nicht der Fall, so können nur höher indizierte Moden mit kleineren Ausbreitungswinkeln θ_m eingekoppelt werden.

Die Überlappungsbedingung ist im Allgemeinen nicht erfüllt, da der Abstand der Prismenkante zum Film zu groß ist. Durch Druckerzeugung an den mit Pfeilen markierten Stellen kann ein Koppelbereich mit geringer Luftspaltdicke erzeugt werden, in dem die Feldverteilungen ψ_w und ψ_0 weiträumig überlappen. Licht kann durch den als Tunnelbarriere fungierenden Luftspalt in den Wellenleiter eindringen (s. Abb. 3.5).

Gitterkoppler

Fällt Licht auf ein optisches Gitter (Raman-Nath-Bereich, vgl. Kap. 2.3.2), welches auf dem Film eines Schichtwellenleiters aufgebracht ist, können die Beugungsordnungen des Gitters genutzt werden, um Licht in den Film einzukoppeln. Das Prinzip verdeutlicht die folgende Abbildung:

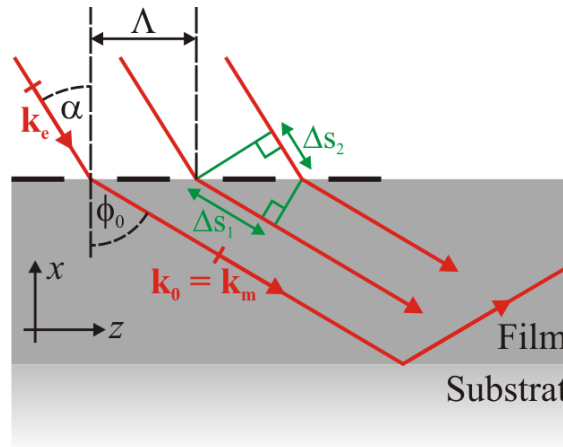


Abbildung 3.6: Zum Prinzip des Gitterkopplers.

Der Wellenvektor der p -ten Beugungsordnung \mathbf{k}_0 muss dabei gerade dem Wellenvektor der m -ten Mode \mathbf{k}_m entsprechen:

$$\begin{aligned} \Delta S_{opt} &= n_f \Delta S_1 - n_{Luft} \Delta S_2 = p \lambda_0, \\ \rightarrow k_0 n_f \sin(\phi_0) &= p \cdot 2\pi / \Lambda + k_0 n_{Luft} \sin(\alpha). \end{aligned} \quad (3.11)$$

Aus der Bedingung für konstruktive Interferenz benachbarter Strahlenbündel folgt unter Betrachtung der z -Komponenten die Phasenanpassbedingung

$$k_{0,z} = k_0 n_{Luft} \sin(\alpha) + p \cdot 2\pi / \Lambda = k_0 n_f \sin(\Theta_m) \equiv k_0 n_{eff}. \quad (3.12)$$

Durch Einstellen des Einfallswinkels α kann jede Mode selektiv angeregt werden.

Die Überlappungsbedingung ist erfüllt, da das gebeugte Licht direkt in den Film eindringt. Der Beugungswirkungsgrad in der p -ten Beugungsordnung bestimmt die Koppeffizienz. Dabei muss darauf geachtet werden, dass der Gitterbereich nicht zu weit ausgedehnt ist, da sonst ein Teil des geführten Lichtes nach der ersten Totalreflexion im Film bei Erreichen des Gitters wieder aus dem Film auskoppelt und die Koppeffizienz sinkt.

3.1.3 m-Linien-Spektroskopie

Zur Charakterisierung dünner Schichten in Bezug auf den Brechungsindex und die Schichtdicke ist folgender Aufbau verwendet worden:

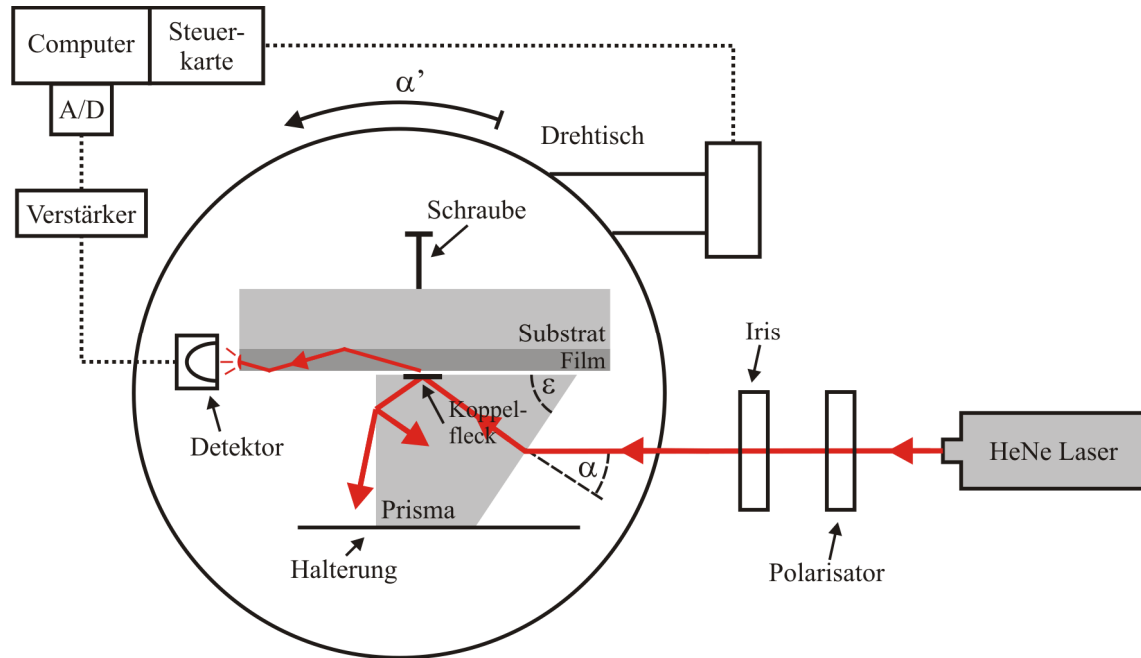


Abbildung 3.7: Versuchsaufbau zur m-Linien-Spektroskopie.

Ein HeNe-Laser mit der Wellenlänge $\lambda_0 = 633 \text{ nm}$ dient als Lichtquelle. Mit einem Polarisator wird die Lichtpolarisation auf TE- oder TM-Modus eingestellt. Durch eine Iris trifft das Licht auf die Grenzfläche zum Prisma. Falls nicht anders erwähnt, wird ein Prisma mit den Parametern $n_p = 1,83957$ (Brechungsindex) und $\varepsilon = 50,818^\circ$ (Prismenwinkel) verwendet. Dieses ist auf einem Drehtisch angebracht, über einen Computer kann der Winkel α' eingestellt und gemessen werden (Nulljustage: senkrechter Licht-einfall). Dabei gilt für die Stellung des Drehtisches bzgl. des Einfallswinkels

$$\alpha = -\alpha'.$$
(3.13)

Bei jedem angefahrenen Winkel α wird die aus der Stirnfläche ausgekoppelte Lichtleistung P mit einem Photodetektor gemessen. Per Computer werden die Wertepaare (α, P) gespeichert. Die Auftragung $P(\alpha)$ liefert das m-Linien-Spektrum.

Die m-Linien-Spektroskopie eignet sich als Messverfahren besonders bei Schichten von optischer Qualität (Oberflächenrauigkeit im Bereich $\lambda_0 / 100 \approx 6 \text{ nm}$). Ist das nicht der Fall, so muss eine zusätzliche dünne metallische Deckschicht (Dicke $\sim 50 \text{ nm}$) auf den Wellenleiter aufgebracht und das im Folgenden beschriebene Verfahren der ATR-Spektroskopie angewendet werden.

3.2 ATR-Spektroskopie

Licht in einen Wellenleiter mit dicker metallischer Deckschicht einzukoppeln ist nur mit der Stirnflächenmethode möglich. Will man Moden selektiv anregen, so kann dies mit Hilfe des Prismen- oder Gitterkopplers nur unter einer Reduzierung der Deckschichtdicke bei gleichzeitigem Weglassen des Luftspalts erfolgen. In diesem Falle wirkt die Metallschicht als Tunnelbarriere. Jetzt kann die Deckschicht allerdings nicht mehr als unendlich angesehen werden; anstelle eines Dreischichtsystems muss zur Lösung der Wellengleichung ein Vierschichtsystem angesetzt werden (s. Abb. 3.8). Bei Verwendung eines Prismenkopplers besteht die äußere Schicht aus dem Prisma selbst. Aus Abb. 3.8 wird ersichtlich, dass im Falle einer dünnen Metallschicht die Feldverteilung ψ_w des Wellenleiters in den Prismenbereich hineinreicht. Praktisch bedeutet dies, dass Licht kontinuierlich aus dem Film ins Prisma auskoppelt. Die Mode verliert in z -Richtung an Leistung. Man spricht daher nicht von einer geführten Welle, sondern von einer Leckwelle.

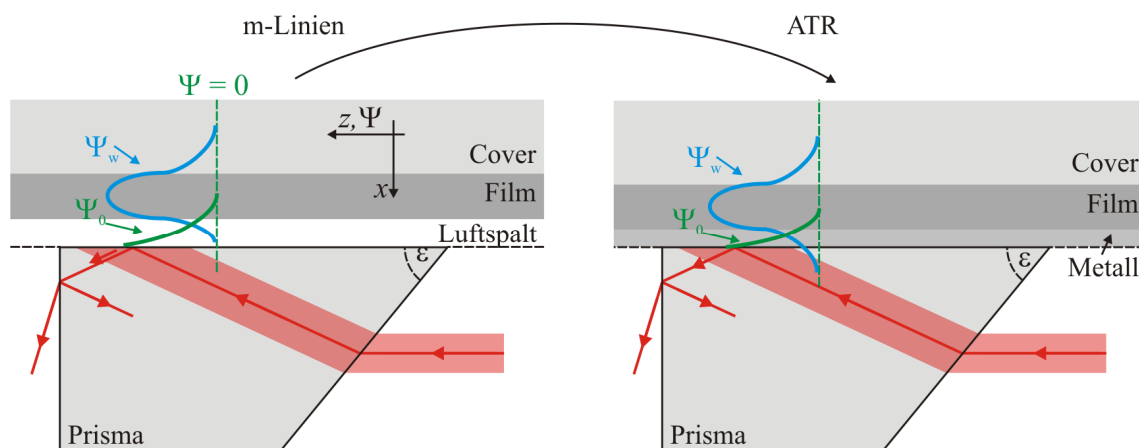


Abbildung 3.8: Übergang vom Dreischicht- zu einem Vierschichtsystem.

Die Resonanzbedingung für ein System aus vier oder mehr Schichten ist analytisch aus der Wellengleichung nicht ableitbar. Die Schichtparameter werden in diesem Fall über die Berechnung des Reflexionsvermögens des Schichtsystems Metall/Film/Cover bezüglich der Grenzfläche Prisma/Metall bestimmt. Im Resonanzfall entstehen Minima, die einem Oberflächenplasmon oder einer Leckwelle entsprechen.

Die Reflektivität komplexer Vielschichtsysteme lässt sich numerisch mit Hilfe der Transfermatrixmethode berechnen [Lekner1987, Yeh1988]. Betrachtet wird folgendes Schichtsystem:

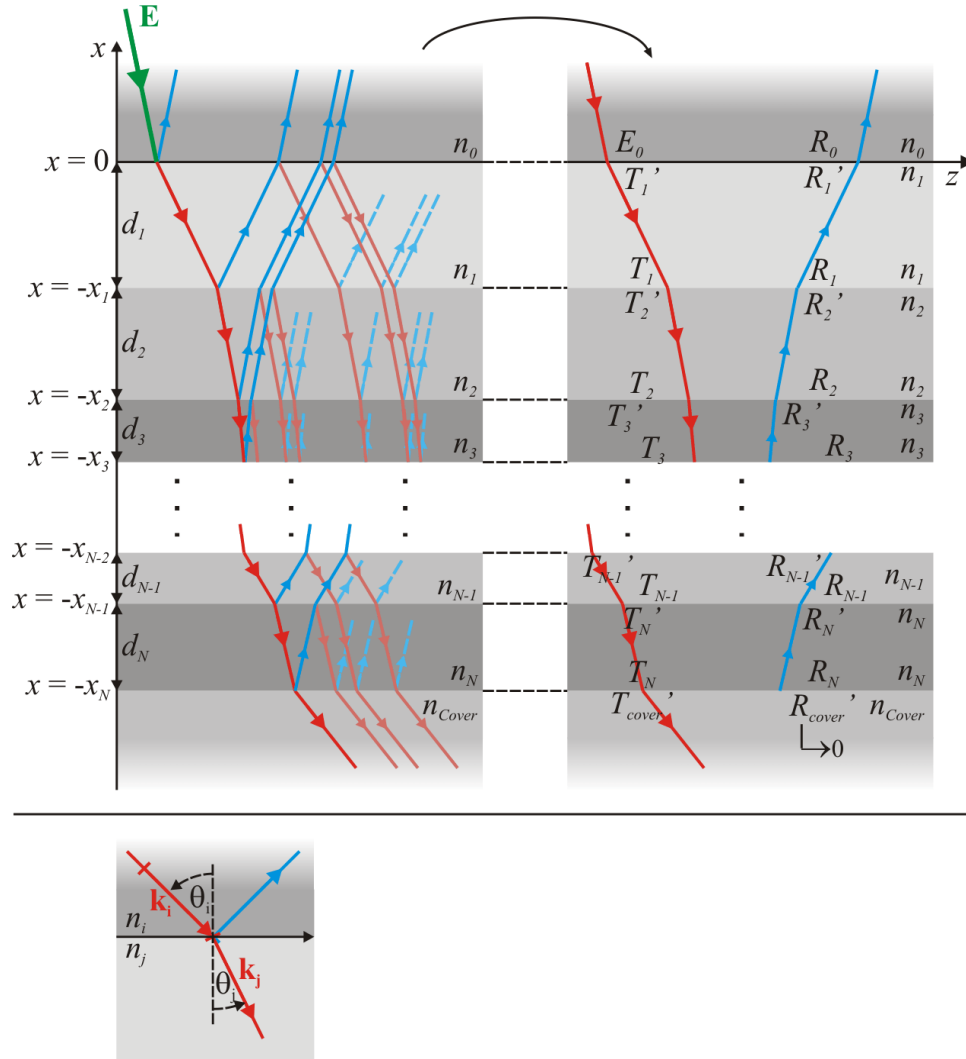


Abbildung 3.9: Zum Prinzip der Transfermatrixmethode.

Eine ebene Welle \mathbf{E} falle unter einem Winkel θ_0 aus einem Medium mit dem Brechungsindex n_0 (Prisma) auf ein Schichtsystem (in Abb. 3.9 grün dargestellt). An jeder Grenzfläche wird ein Teil des Lichtes reflektiert, der Rest dringt in das hinter der Grenzfläche gelegene Medium ein. Es entsteht ein Wellenfeld, das in einen sich in die positive x -Richtung bewegendem reflektierten Anteil \mathbf{R} (blau dargestellt) und einen das Schichtsystem in negativer x -Richtung durchlaufenden Anteil \mathbf{T} (rot dargestellt) aufgeteilt werden kann:

$$\begin{aligned} \mathbf{E} &= \mathbf{R} + \mathbf{T} = \hat{\mathbf{E}} \left\{ A_R \exp[i(k_x x + k_z z - \omega t)] + A_T \exp[i(-k_x x + k_z z - \omega t)] \right\} = \\ &= \hat{\mathbf{E}} \exp[i(k_z z - \omega t)] [A_R \exp(ik_x x) + A_T \exp(-ik_x x)] = \\ &= \hat{\mathbf{E}} \exp[i(k_z z - \omega t)] [R(x) + T(x)]. \end{aligned}$$

(3.14)

Für die Amplituden R und T der in z -Richtung laufenden Welle an der Grenzfläche $x = 0$ gilt:

$$\begin{pmatrix} E_0 \\ R_0 \end{pmatrix} = (\mathbf{D}_0)^{-1} \mathbf{D}_1 \begin{pmatrix} T_1' \\ R_1' \end{pmatrix}. \quad (3.15)$$

Dabei bezeichnen E_0 und R_0 die Amplitude der einfallenden bzw. reflektierten Welle. T_1' und R_1' stehen für die Amplituden der durchgehenden bzw. reflektierten Welle kurz hinter der Grenzfläche $x = -x_l$ (d.h. $x \rightarrow -x_l$, $x < -x_l$, s. Abb. 3.9). \mathbf{D}_j sind die dynamischen Matrizen des j -ten Mediums. Es gilt [Yeh1988]:

$$\mathbf{D}_j = \begin{cases} \begin{pmatrix} 1 & 1 \\ n_j \cos(\Theta_j) & -n_j \cos(\Theta_j) \end{pmatrix}, \text{ für TE Polarisation} \\ \begin{pmatrix} \cos(\Theta_j) & \cos(\Theta_j) \\ n_j & -n_j \end{pmatrix}, \text{ für TM Polarisation} \end{cases}. \quad (3.16)$$

Innerschichtliche Absorptionsprozesse können ebenfalls in Matrixform geschrieben werden. Es gilt:

$$\begin{pmatrix} T_1' \\ R_1' \end{pmatrix} = \mathbf{P}_1 \begin{pmatrix} T_1 \\ R_1 \end{pmatrix}, \quad \mathbf{P}_j = \begin{pmatrix} \exp(-i\Phi_j) & 0 \\ 0 & \exp(i\Phi_j) \end{pmatrix}, \quad \Phi_j = k_{jx} d_j. \quad (3.17)$$

\mathbf{P}_j ist die Propagationsmatrix des j -ten Mediums, k_{jx} die x -Komponente des wegen des komplexen Brechungsindex ebenfalls komplexen Wellenvektors im Medium j und d_j die Schichtdicke des Mediums mit Index j . Für den Übergang zwischen den Medien n_2 und n_3 gilt (s. Abb. 3.9):

$$\begin{pmatrix} T_1 \\ R_1 \end{pmatrix} = (\mathbf{D}_1)^{-1} \mathbf{D}_2 \begin{pmatrix} T_2' \\ R_2' \end{pmatrix}. \quad (3.18)$$

Für einen einzelnen Film erhält man mit den Gln. 3.15, 3.17 und 3.18

$$\begin{pmatrix} E_0 \\ R_0 \end{pmatrix} = (\mathbf{D}_0)^{-1} \mathbf{D}_1 \mathbf{P}_1 (\mathbf{D}_1)^{-1} \mathbf{D}_2 \begin{pmatrix} T_2' \\ R_2' \end{pmatrix}. \quad (3.19)$$

Für ein Mehrschichtsystem, bestehend aus dem Medium 0 (Substrat), den Medien j , $j = 1, 2, \dots, N$ und dem Cover, ergibt sich aus den Gl. 3.15 - 3.18 (s. Abb. 3.9):

$$\begin{aligned} \begin{pmatrix} E_0 \\ R_0 \end{pmatrix} &= (\mathbf{D}_0)^{-1} \prod_{j=1}^N (\mathbf{D}_j \mathbf{P}_j (\mathbf{D}_j)^{-1}) \mathbf{D}_{\text{Cover}} \begin{pmatrix} T_{\text{Cover}} \\ R_{\text{Cover}} \end{pmatrix} \equiv \\ &\equiv \begin{pmatrix} M_{11} & M_{12} \\ M_{21} & M_{22} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} T_{\text{Cover}} \\ R_{\text{Cover}} \end{pmatrix} = \\ &= \mathbf{M} \begin{pmatrix} T_{\text{Cover}} \\ R_{\text{Cover}} \end{pmatrix}. \end{aligned} \quad (3.20)$$

Die Matrix \mathbf{M} wird Transfermatrix genannt. Aus Gl. 3.20 lässt sich in einfacher Weise der Transmissionskoeffizient t bzw. der Reflexionskoeffizient r errechnen. Unter der Bedingung $R_{\text{Cover}} \rightarrow 0$ ergibt sich¹

$$r = \frac{R_0}{E_0} = \frac{M_{21}}{M_{11}}, \quad t = \frac{T_{\text{Cover}}}{E_0} = \frac{1}{M_{11}}. \quad (3.21)$$

Per Computer werden mit Hilfe des Programms RSIM [Leitz2001, Podgorsek2002, LeitzWWW] die Matricelemente für ein Schichtsystem abhängig vom Einfallswinkel Θ_0 berechnet. Daraus erhält man mit

$$R(\Theta_0) = \left(\frac{M_{21}(\Theta_0)}{M_{11}(\Theta_0)} \right)^2 \quad (3.22)$$

das Reflexionsvermögen des Schichtsystems. Durch Anpassung der theoretisch ermittelten Kurve an experimentelle Daten können die komplexen Brechungsindizes und die Dicken aller Schichten ermittelt werden. Die experimentelle Messung von R wird im folgenden Abschnitt beschrieben.

¹ $R_{\text{Cover}} \rightarrow 0$ bedeutet: kein Lichteinfall aus dem Substrathalbraum.

Experimentelle Messung des Reflexionsvermögens

Abb. 3.10 zeigt den in dieser Arbeit verwendeten Messaufbau:

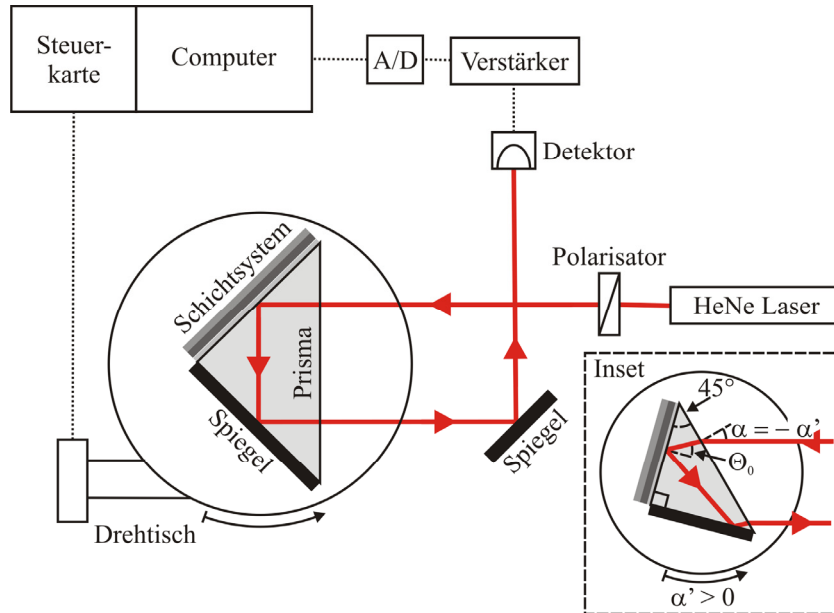


Abbildung 3.10: Versuchsaufbau zur ATR-Spektroskopie.

Der HeNe-Laser wird bei einer Wellenlänge von $\lambda_0 = 633 \text{ nm}$ betrieben. Mit dem Polarisator wird die gewünschte Polarisation (TE oder TM) eingestellt. Im Prisma fällt das Licht unter dem Winkel Θ_0 ein. Das reflektierte Licht wird mittels eines Detektors gemessen. Das Prisma befindet sich auf einem Drehtisch. Per Computer werden die Winkelstellung α' des Drehtisches und der zugehörige Leistungswert $P(\alpha')$ aufgezeichnet. Um berechnete Spektren mit gemessenen vergleichen zu können, wird die Leistung über dem inneren Einfallswinkel

$$\Theta_0 = 45^\circ - \arcsin \left[\frac{n_{\text{Luft}}}{n_p} \sin(\alpha) \right] \quad (3.23)$$

aufgetragen (s. Inset in Abb. 3.10). Die Absolutwerte der gemessenen Leistung sind in diesem Fall nicht von primärem Interesse, da die Lage und die Tiefe der Leckwellen und des Oberflächenplasmons im ATR-Spektrum in empfindlicher Weise von den Schichtparametern abhängt. Durch passende Wahl der Normierungskonstanten P_0 wird das gemessene Spektrum P/P_0 für Winkel außerhalb von Resonanzen an das nach Gl. 3.22 berechnete Reflexionsvermögen angepasst. Danach werden durch Festsetzung der Schichtparameter das berechnete und das experimentelle Spektrum zur Deckung gebracht.

3.3 Dynamische Differenz-Kalometrie-Analyse (DSC)

Bei der dynamischen Differenz-Kalometrie-Analyse (kurz: DSC - differential scanning calometry) wird die Umwandlungsenthalpie bestimmt, die bei der physikalischen oder chemischen Umwandlung eines Stoffs aufgebracht werden muss oder entsteht [Hemminger1989, Ehrenstein2003]. Dabei wird die Änderung der Inneren Energie bei konstantem Druck (gleich der Änderung der Enthalpie) als Funktion der Temperatur gemessen. Endotherme Prozesse wie das Schmelzen, Verdampfen oder der Glasübergang bewirken eine Erhöhung der Enthalpie, und exotherme Prozesse wie die Kristallisation oder Zersetzung führen zu einer Erniedrigung der Enthalpie. Es gibt zwei Arten der DSC-Messung:

- Dynamische Wärmestrom - Differenzkalometrie
- Dynamische Leistungs - Differenzkalometrie

Das in dieser Arbeit verwendete Gerät DSC 200 der Firma Netzsch arbeitet mit der erstgenannten Methode. Einen schematischen Versuchsaufbau zeigt die folgende Abbildung:

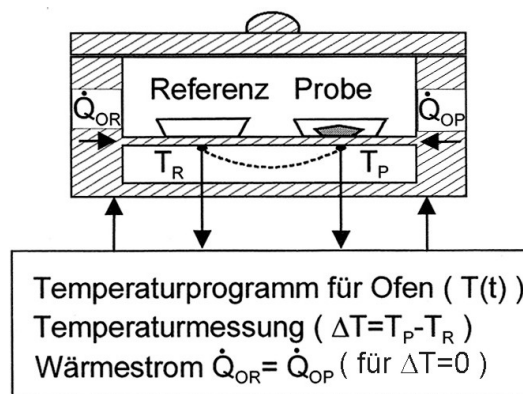


Abbildung 3.11: Zum Prinzip der Dynamischen Wärmestrom - Differenzkalometrie [Ehrenstein2003].

Eine Kammer mit einer Probe und einer Vergleichsprobe befindet sich in einem Ofen. Mit einer vorgegebenen Heizrate v wird die Temperatur T eingestellt:

$$T = T_0 + vt . \quad (3.24)$$

In der Kammer fließen Wärmeströme

$$\Phi = \dot{Q} = \frac{\delta Q}{dt} \quad (3.25)$$

vom Ofen zur Probe (Φ_{OP}) und zur Vergleichsprobe (Φ_{OR}). Q steht für die übertragene Wärmemenge. Ist die Heizrate konstant und geschehen keine Umwandlungsprozesse innerhalb der Probe (oder Referenz), so ist der Wärmestrom konstant. Laufen z. B. exotherme Reaktionen innerhalb der Probe ab, so nimmt die Probentemperatur zu. Dadurch sinkt die Temperaturdifferenz ΔT_{OP} zwischen Ofen und Probe und der Wärmestrom nimmt im Idealfall um den Betrag des Reaktionswärmestroms Φ_R ab:

$$\Phi_{OP} = \Phi_{OP}^0 - \Phi_R. \quad (3.26)$$

Dabei ist Φ_{OP}^0 der Wärmestrom vom Ofen zur Probe außerhalb des Reaktionsintervalls. Da der Anteil des Reaktionswärmestroms nicht von dem des Gesamtwärmestroms getrennt werden kann, wird in der Praxis die Temperaturdifferenz zwischen der Probe und einer Vergleichsprobe gemessen (ΔT_{PR}). Außerhalb des Reaktionsintervalls wird diese als null definiert (Abweichungen im Experiment müssen durch eine Basislinie korrigiert werden, s. Abb. 3.12). In diesem Falle sind die (spezifischen) Wärmeströme vom Ofen durch die Probe und die Vergleichsprobe gleich:

$$T_{\text{Probe}} = T_{\text{Referenz}}, \quad \frac{\Phi_{OP}}{m_P} = \frac{\Phi_{OR}}{m_R}. \quad (3.27)$$

m_P und m_R bezeichnen die Massen der Probe bzw. der Vergleichsprobe. Im Reaktionsintervall besitzt die Probe im Falle einer exothermen Reaktion eine höhere Temperatur als die Referenz und es gilt:

$$\Delta T_{PR} = T_{\text{Probe}} - T_{\text{Referenz}} > 0, \quad \frac{\Phi_{OR}}{m_R} = \frac{\Phi_{OP} + \Phi_R}{m_P} \Leftrightarrow \frac{\Phi_R}{m_P} = \frac{\Phi_{OR}}{m_R} - \frac{\Phi_{OP}}{m_P}. \quad (3.28)$$

Im Idealfall unterscheiden sich die Wärmeströme genau um den Betrag des spezifischen Reaktionswärmestromes. Aus der Temperaturdifferenz zwischen Probe und Vergleichsprobe kann der Reaktionswärmestrom zwischen Ofen und Probe gemessen werden. Die grundlegende Annahme dafür lautet

$$\frac{\Phi_{PR}}{m_P} = -K(T) \Delta T_{PR}. \quad (3.29)$$

Die Herausforderung besteht darin, das Gerät so zu konzipieren, dass der Kalibrierfaktor K nur temperaturabhängig ist, also unabhängig ist von Probenparametern (Masse, Volumen, ...) oder Betriebsparametern (Heizrate, Gasart, ...).

Thermodynamisch kann der Reaktionswärmestrom durch die spezifische Wärmekapazität c_P bei konstantem Druck ausgedrückt werden [Fließbach1999]:

$$c_P = \frac{1}{m_P} \left(\frac{\delta Q}{dT} \right)_{P=const} = \frac{1}{m_P v} \left(\frac{\delta Q}{dt} \right)_{P=const} . \quad (3.30)$$

Dabei ist die Variable T durch Gl. 3.24 substituiert. Zur Kalibrierung verwendet man Materialien, deren Temperaturverlauf von c_P bekannt ist. Dann ergibt sich für den Kalibrierfaktor

$$K(T) = - \frac{v c_P}{\Delta T_{PR}} . \quad (3.31)$$

Im Experiment wird der Quotient aus Wärmestrom und Masse m_P der Probe über der Temperatur aufgetragen. Der Zusammenhang zwischen der Enthalpieänderung und dem spezifischen Reaktionswärmestrom lautet bei konstantem Druck

$$\left\{ \begin{array}{l} dU = \delta Q + dW \\ dW = -PdV \\ dH = dU + PdV \end{array} \right\} \rightarrow dH = \delta Q . \quad (3.32)$$

Zusammen mit den Gln. 3.29 - 3.32 ergibt sich

$$\begin{aligned} \frac{\Phi_{PR}}{m_P} &= c_P v = \frac{v}{m_P} \left(\frac{\delta Q}{dT} \right) = \frac{v}{m_P} \left(\frac{dH}{dT} \right) \\ \rightarrow \frac{\Delta H}{m_P} &= \frac{1}{v} \int_{T_1}^{T_2} \frac{\Phi_{PR}}{m_P} dT . \end{aligned} \quad (3.33)$$

Im Falle exothermer Reaktionen ist $T_P < T_R$ und $\Phi_{PR}/m_P > 0$ und damit auch $\Delta H > 0$, bei endothermen Prozessen liegen die Verhältnisse umgekehrt. Im DSC-Experiment wird der spezifische Wärmestrom Φ_{PR}/m_P über der Temperatur aufgetragen. Aus der Integration der Kurve über das Reaktionsintervall kann die zugehörige Reaktionsenthalpie berechnet werden.

Die folgende Abbildung zeigt den typischen Verlauf einer DSC-Kurve:

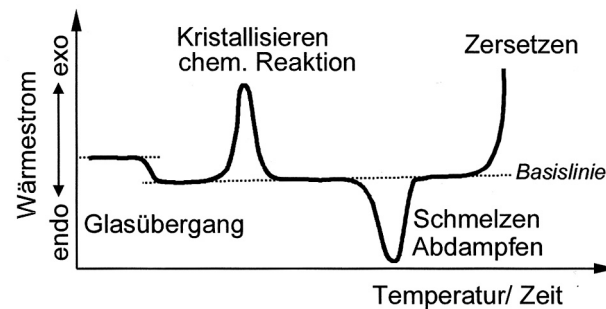


Abbildung.3.12: Typischer Verlauf eines DSC-Experimentes [Ehrenstein2003].

3.4 Atomkraftmikroskopie (AFM)

Das Rasterkraftmikroskop gehört zur Familie der Rastersondenmikroskope (kurz: AFM = atomic force microscope). Diese rastern die Oberfläche einer Probe mit einer Sonde ab. Die Information über die Wechselwirkung zwischen Sonde und Oberfläche wird über eine elektronische Einheit an einen Computer übertragen und dort in der Regel in ein Höhsignal übersetzt. Auf diese Weise wird ein topographisches Bild der Oberfläche erzeugt [Quesant2002]. Das Rastertunnelmikroskop (kurz: STM = scanning tunneling microscope) als erstes Gerät dieser Art wurde Anfang der 80er Jahre entwickelt, wenige Jahre später folgte das Rasterkraftmikroskop. Der Vorteil des AFM gegenüber dem STM liegt in seiner Flexibilität. Während mit dem STM nur leitende bzw. halbleitende Oberflächen untersucht werden können, ist mit dem AFM eine Abtastung auch nichtleitender Oberflächen möglich. Im Folgenden soll kurz auf das Messprinzip eingegangen werden.

Beim AFM-Mikroskop werden van-der-Waals'sche Kräfte ausgenutzt, die je nach Probe in einem Entfernungsbereich von $d \sim 0,2 - 100$ nm die primäre Wechselwirkung zwischen Sonde und Probe darstellen. Es gibt zwei Modi, unter denen ein AFM-Mikroskop betrieben werden kann. Im Kontaktmodus berühren sich Sonde und Oberfläche. In dieser Arbeit wird im so genannten Wellenmodus gearbeitet. Die Sonde, bestehend aus Träger (engl. cantilever) und Spitze, wird mit Hilfe einer Keramik in Schwingung versetzt (s. Abb. 3.13, linke Seite). Mit Hilfe eines Lasers wird die Schwingungsamplitude gemessen. Ist der Abstand der Sonde zur Oberfläche so gering, dass der Wechselwirkungsbereich erreicht ist, so wirken schwingungsdämpfende Kräfte zusätzlich zur antreibenden Kraft, die Amplitude wird gedämpft. Dabei wird in der Nähe der Eigenfrequenz der Sonde gearbeitet, da dort schon kleine Frequenzänderungen durch Dämpfung große Änderungen in der Amplitude bewirken (s. Abb. 3.13, rechts). Mit Hilfe des Rückkopplungssystems wird per Computer über die elektronische Steuer-

einheit die Spannung U_z der z -Piezokeramik und damit der Abstand d_0 so gewählt, dass eine vom Benutzer eingestellte Dämpfung der Amplitude erreicht ist. Die Sonde befindet sich nun im Messabstand d_0 zur Probe. Jetzt wird die Oberfläche durch Anlegen der Spannungen U_x und U_y auf die x,y -Piezokeramiken abgerastert. Bei jedem angefahrenen Punkt (U_x, U_y) wird die Spannung so eingestellt, dass die Dämpfung der Amplitude bzw. der Abstand d_0 konstant bleibt. Die Spannungswerte (U_x, U_y, U_z) werden gespeichert. Mittels geeigneter Kalibrierproben werden den Spannungswerten Distanzen zugeordnet. In dieser Arbeit werden ein Oberflächenreliefgitter mit $\Lambda = 1,1 \mu\text{m}$ für die Kalibrierung der Spannungen U_x und U_y und eine bekannte Steigung zur Kalibrierung von U_z verwendet. Auf diese Weise entsteht aus den Spannungswerten ein topographisches Bild $[x, y, z(x,y)]$ der Probenoberfläche.

Weitergehende Informationen findet man z. B. in [Magonov1996, Wiesend.1998, Bonnell2001].

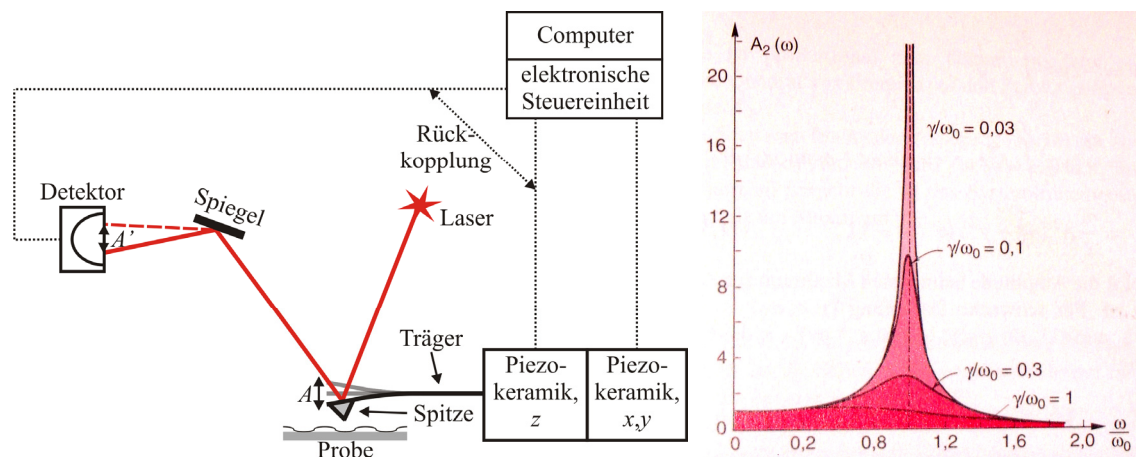


Abbildung 3.13: Links: Zum Prinzip der Rasterkraftmikroskopie.

Rechts: Zum Arbeitsbereich eines AFM. Resonanzkurve der erzwungenen Schwingung, ω_0 : Eigenfrequenz des Systems, γ : Dämpfungskonstante [Demtröder2001].

3.5 Röntgenstrukturanalyse

In einer Röntgenröhre werden durch Anlegen der Heizspannung U_h an eine Wendel K freie Elektronen erzeugt (Glühemission, s. Abb. 3.14, oben). Diese werden durch Anlegen der Spannung U_a in Richtung einer wassergekühlten Anode beschleunigt (A in Abb. 3.14 mit Kühlung C, Wasserzuführung W_{in} und -abführung W_{out}). Durch Wechselwirkung mit dem Anodenmaterial kommt es zur isotropen Emission eines kontinuierlichen Bremsspektrums und eines für das verwendete Anodenmaterial charakteristischen Spektrums (s. Abb. 3.14, unten). Beide Spektren zusammen bilden das Spektrum der Röntgenstrahlung (X).

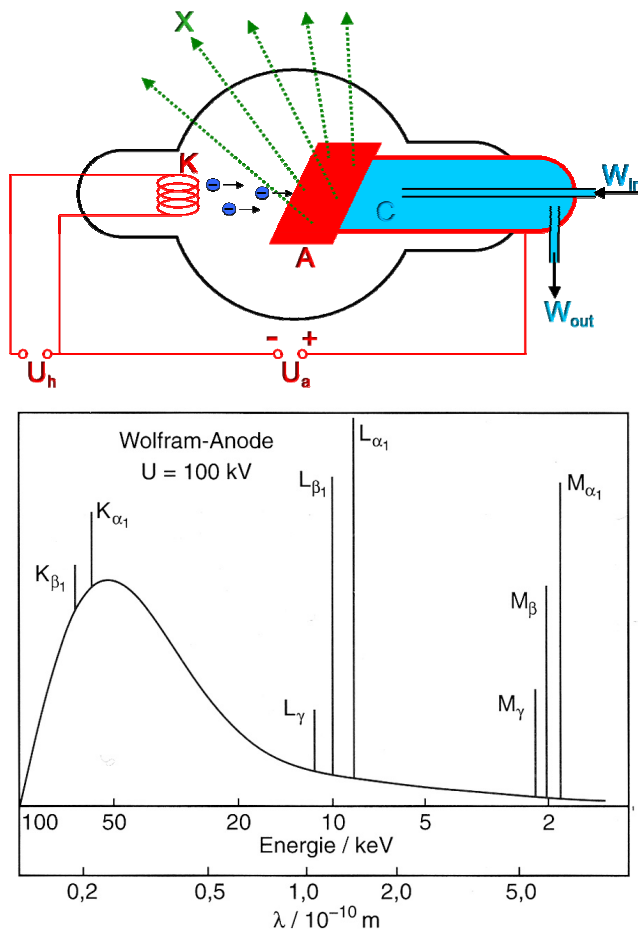


Abbildung 3.14:

Oben: Zum Prinzip der Röntgenröhre [MilchWWW].

Unten: Röntgenspektrum von Wolfram [Demtröder2000].

Zur Filterung eines Wellenvektors \mathbf{k}_0 werden ein Kristall und ein Fenster verwendet. Das in dieser Arbeit verwendete Gerät arbeitet bei einer Wellenlänge von $\lambda_0 = 1,54178 \text{ \AA}$ (Kupfer- K_{α} -Linie), die Strahldivergenz beträgt 1° [vonHörsten2007].

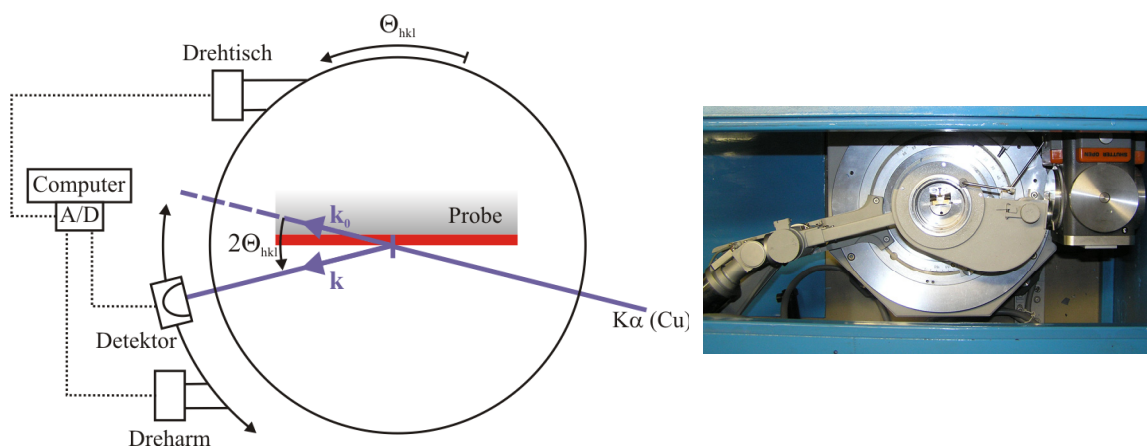


Abbildung 3.15: Zum Prinzip der Röntgenstrukturanalyse. Links: Prinzip schematisch. Rechts: Photo der Messkammer.

Im Experiment wird die Intensität als Funktion des Winkels ($2 \Theta_{hkl}$) zwischen den Wellenvektoren \mathbf{k}_0 des einfallenden und des gestreuten Lichtes \mathbf{k} gemessen (s. Abb. 3.15). Laut Kap. 2.3.1 wird diese im Falle der Erfüllung der Laue-Bedingung (Gl. 2.15) maximal. Aus Gl. 2.16 können dann die Netzebenenabstände bzw. die Beträge des reziproken Gittervektors ermittelt werden.

Im Falle polykristalliner Proben enthält das Spektrum in der Regel mehrere Peaks, die den Reflexionen verschiedener Netzebenen zugeordnet werden.

Im Falle von Einkristallen können alle Reflexe im Spektrum verschiedenen Beugungsordnungen derselben Netzebene zugeordnet werden. Für zwei aufeinander folgende Peaks der Ordnungen n und $n+1$ gilt dann mit Gl. 2.16:

$$d_{hkl} = \frac{\lambda_0}{2[\sin(\Theta_{n+1}) - \sin(\Theta_n)]}. \quad (3.34)$$

3.6 Winkelabhängige Absorptionsspektroskopie

In diesem Kapitel soll eine innerhalb dieser Arbeit entwickelte Methode gezeigt werden, um im Experiment die Vorzugsrichtung photoisomerisierbarer Moleküle zu bestimmen. Diese basiert auf der Messung der Absorption als Funktion der Polarisation, der Wellenlänge und des Einfallswinkels Θ [Verpoort2006]. Die folgende Abbildung zeigt den Versuchsaufbau:

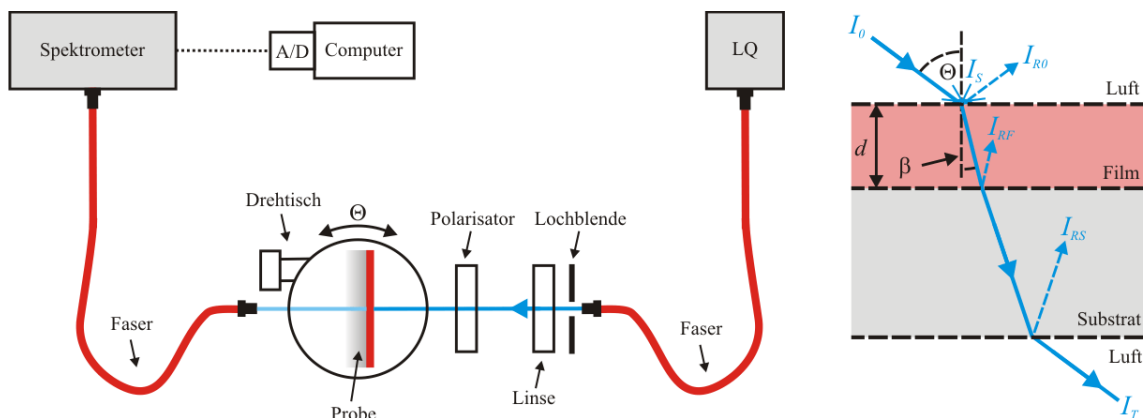


Abbildung 3.16: Links: Aufbau zum Messprinzip der winkelabhängigen Absorptionsspektroskopie. Rechts: Zur Herleitung des Absorptionskoeffizienten $\alpha_\lambda(\Theta)$.

Die Messung beruht auf einem Vergleich des Transmissionsvermögens der Probe innerhalb (z. B. $\lambda = 450 \text{ nm}$) und außerhalb (z. B. $\lambda = 700 \text{ nm}$) des absorbierenden

Bereichs. Hierfür wird das Spektrometer S2000 der Firma Avantes verwendet. Für die Intensität gilt (s. Abb. 3.16, rechts):

$$\frac{I_T(\Theta)}{I_0} = 1 - \frac{I_R(\Theta)}{I_0} - \frac{I_S}{I_0} - \frac{I_A(\Theta)}{I_0} \equiv 1 - R - S - A = T. \quad (3.34)$$

I_S ist die Intensität des an der Oberfläche der Probe aufgrund der hohen Rauigkeit gestreuten Lichts, I_A die im Film absorbierte Intensität und

$$I_R = I_{R0} + I_{RF} + I_{RS} \quad (3.35)$$

die gesamte an den jeweiligen Grenzfläche reflektierte Intensität. Mehrfachreflexionen und damit verbundene Resonanzeffekte können vernachlässigt werden, wenn im untersuchten System keine Metallschicht vorhanden ist und im Film nur niedrig indizierte Moden ausbreitungsfähig sind, welche aus Luft nicht anregbar sind (Probe dünn, Brechungsindexunterschied zum Substrat klein, s. Kap. 3.1.1). Des Weiteren wird die Annahme getroffen, dass die reflektierten und gestreuten Anteile nicht von der Wellenlänge abhängen, d.h. es gilt:

$$\begin{aligned} R^{700 \text{ nm}}(\Theta) &= R^{450 \text{ nm}}(\Theta), \\ S^{700 \text{ nm}}(\Theta) &= S^{450 \text{ nm}}(\Theta), \\ A^{700 \text{ nm}}(\Theta) &= 0. \end{aligned} \quad (3.36)$$

I_A kann im absorptionsfreien Wellenlängenbereich ebenfalls vernachlässigt werden. Zusammenfassend erhält man mit den Gln. 3.34 und 3.36 den absorbierten Anteil $A^{450 \text{ nm}}$:

$$\begin{aligned} A^{450 \text{ nm}} - A^{700 \text{ nm}} &= A^{450 \text{ nm}} = \\ &= T^{700 \text{ nm}} - T^{450 \text{ nm}}. \end{aligned} \quad (3.37)$$

Des Weiteren gilt für $A^{450 \text{ nm}}$:

$$A^{450 \text{ nm}} = \frac{I_A}{T_0 I_0} = \frac{I_{F_0} - I_{F_d}}{T_0 I_0}. \quad (3.38)$$

Dabei steht $I_{F_0} = T_0 I_0$ für die Lichtintensität unmittelbar nach dem Durchgang durch die Grenzfläche Luft/Film und I_{F_d} für die Lichtintensität kurz vor dem Durchtritt durch die

Grenzfläche Film/Substrat. Nach dem Beer'schen Absorptionsgesetz [Demtröder1999] gilt für die Intensität I_{F_d} :

$$I_{F_d} = I_{F_0} \exp(-\alpha_{450 \text{ nm}} z). \quad (3.39)$$

Daraus folgt

$$A_{450 \text{ nm}} = 1 - \exp(-\alpha_{450 \text{ nm}} z). \quad (3.40)$$

Für den Laufweg z innerhalb der Probe ergibt sich nach dem Snellius'schen Brechungsgesetz

$$z(\Theta) = \frac{d}{\cos(\beta)} = \frac{d}{\cos\left[\arcsin\left(\frac{n_{\text{Luft}}}{n_{\text{Film}}} \sin(\Theta)\right)\right]}. \quad (3.41)$$

Aus den Gln. 3.37, 3.40 und 3.41 folgt der Absorptionskoeffizient

$$\alpha_{450 \text{ nm}}(\Theta) = -\frac{\ln\left[T_{450 \text{ nm}}(\Theta) - T_{700 \text{ nm}}(\Theta) + 1\right]}{z(\Theta)}. \quad (3.42)$$

3.6.1 Berechnung von Schichtdicken aus Absorptionsspektren

Zur Aufnahme von Absorptionsspektren mit unpolarisiertem Licht unter senkrechtem Lichteinfall wird das Spektrometer UV 160 A der Firma Shimadzu verwendet. Die Messzelle besteht aus zwei Kanälen. Zunächst wird die Intensität als Funktion der Wellenlänge ohne Probe für beide Kanäle gemessen und ein Kalibrierungsfaktor k so bestimmt, dass

$$I_1(\lambda) = k(\lambda) I_2(\lambda) = I_0(\lambda) \quad (3.43)$$

gilt (Baseline correction). Jetzt werden die Probe (Kanal 1) und eine geeignete Referenz (Kanal 2) eingesetzt (in der Regel das unbeschichtete Substrat). Die Intensitäten werden nochmals gemessen und die Extinktion $E = -\lg(I_1/I_2)$ über der Wellenlänge λ aufgetragen [WikiWWW]. Für dünne Schichten mit optischer Qualität können im absorptionsfreien Bereich Schwingungen im Spektrum beobachtet werden, die auf Mehrfachreflexionen innerhalb des Films zurückzuführen sind.

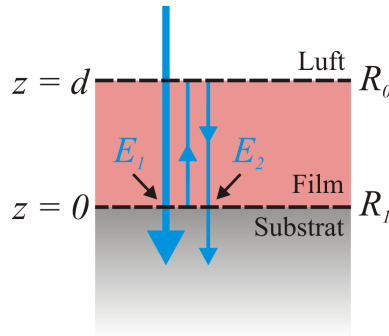


Abbildung 3.17: Zur Bestimmung der Schichtdicke aus Absorptionsspektren.

Dabei interferiert der zweimal die Probe durchlaufende Anteil E_2 der elektrischen Feldstärke mit einem amplitudengleichen Teil der ursprünglichen Welle E_1 (s. Abb. 3.17). Mit

$$\begin{aligned} E_1(z=0, t) &= E_0 \exp(i\omega t), \\ E_2(z=0, t) &= R_1 R_0 E_0 \exp[-i(k_z 2d - \omega t)] \end{aligned} \quad (3.44)$$

ergibt sich für die Überlagerung der beiden Wellen

$$E_1 + E_2 = E_0 [1 + R_0 R_1 \exp(-2ikd)] \exp(i\omega t) = A \exp(i\omega t). \quad (3.45)$$

Die Intensität ist proportional zum Quadrat des Realteiles der Amplitude A :

$$I(\lambda) \propto [\operatorname{Re}(A)]^2 = C_1^2 \left[1 + C_2 \cos\left(\frac{4\pi nd}{\lambda_0}\right) \right]^2. \quad (3.46)$$

Dabei sind C_1 und C_2 Konstanten. Die Schichtdicke d dient bei bekanntem Brechungsindex n als Anpassungsparameter zwischen berechneter und gemessener Kurve.

3.7 Holographisches Einschreiben mit gleichzeitiger Messung der Oberflächentemperatur

Zur Bestimmung der Oberflächentemperatur von Proben während und nach holographischer Beleuchtung wird innerhalb dieser Arbeit der folgende Aufbau verwendet [Draude2007]:

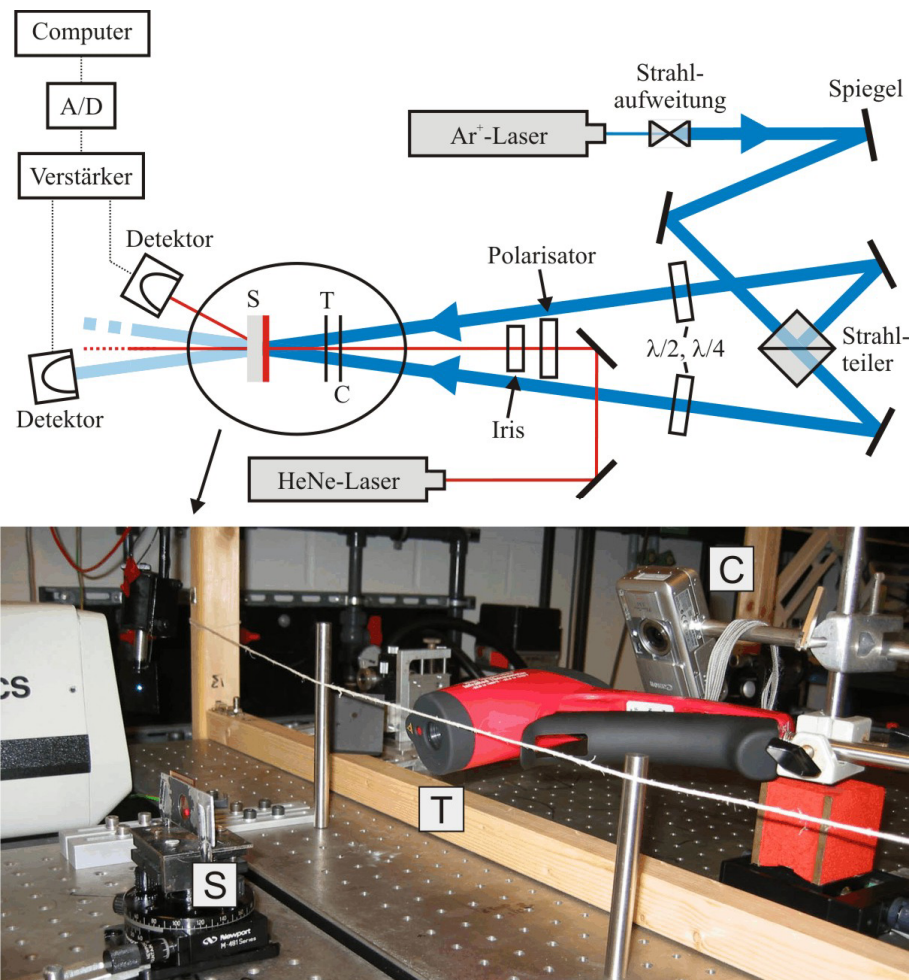


Abbildung 3.18: Oben: Aufbau zur Messung der Oberflächentemperatur während holographischer Beleuchtung (Aufsicht schematisch). Unten: Photo eines Ausschnittes des Aufbaus mit Pyrometer T, Kamera C und Probe S [Draude2008].

Der Aufbau besteht aus einer Einschreibeinheit, einer Detektiereinheit und einer in dieser Arbeit entwickelten Einheit zur Messung der Oberflächentemperatur.

Als Lichtquelle der Einschreibeinheit dient ein Argon-Ionen - Laser (Spectra Physics, Modell 2020, Röhre Modell 2025-11, 2560), der im Single-Mode-Betrieb die Wellenlänge $\lambda_0 = 488 \text{ nm}$ emittiert. Das Licht ist senkrecht zur Zeichenebene polarisiert. Mit einem System aus Mikroskopobjektiv, Lochblende und Sammellinse wird der Laserstrahl auf einen Durchmesser von $\phi = 6 \text{ mm}$ aufgeweitet und gereinigt (Raum-

frequenzfilter). Mittels Strahlteiler wird der Strahl in zwei Anteile gleicher Intensität aufgespalten, die unter symmetrischem Einfall in der Probe interferieren (Winkel $\Theta/2$, s. Kap. 2.2). Die Gitterkonstante des entstehenden Lichtmusters ist durch Gl. 2.3 gegeben. Durch Einbringen von $\lambda/2$ - und/oder $\lambda/4$ -Plättchen unmittelbar vor der Probe wird die Polarisierung der Strahlen eingestellt (s. Tab. 2.1). Die Leistung eines der die Probe durchlaufenden Strahlen wird mittels eines Photodetektors mit angeschlossenem Computersystem gemessen. Falls nicht explizit erwähnt, werden folgende Versuchsparameter eingestellt: $\lambda = 2 \mu\text{m}$, Polarisierung senkrecht zur Zeichenebene (s. Abb. 3.18, oben), Intensität $I = 495 \text{ mW/cm}^2$.

Ein HeNe-Laser bei einer Wellenlänge von $\lambda_0 = 633 \text{ nm}$ dient als Basiselement der Detektereinheit. Der Strahl wird über zwei Umlenkspiegel so justiert, dass er unter einem Winkel von 0° das Interferenzvolumen durchläuft, die Polarisierung wird senkrecht zur Zeichenebene eingestellt (s. Abb. 3.18, oben). Die Irisblende ist auf den Durchmesser $\phi_1 = 1,5 \text{ mm}$ eingestellt und hat einen Abstand von $\Delta s = 106 \text{ cm}$ zur Probe. Mit einer Strahldivergenz von $\Delta\alpha = 1 \text{ mrad}$ (Herstellerangabe) ergibt sich ein Strahlquerschnitt von $\phi_{\text{Mess}} = \phi_1 + 2 \Delta s \Delta\alpha$ auf der Probenoberfläche. Im Falle eines sich bildenden Brechungsindexmusters werden die Leistung des Beugungsreflexes 1. Ordnung in Transmission als Funktion der Zeit mit einem System bestehend aus Detektor/Verstärker/Analog-Digital-Wandler/Computer aufgezeichnet und die Intensität des Strahls vor der Probe notiert (Einfallintensität). Abweichende Versuchsparameter werden an entsprechender Stelle genannt.

Für die Temperaturmessung wird das Gerät IR-1001A der Firma Voltcraft verwendet. Die in den Halbraum $\Omega = 2\pi$ emittierte temperaturabhängige Strahlungsleistung P wird mit dem Infrarotdetektor des Pyrometers gemessen. Für P ergibt sich:

$$P_{\text{bB}}(T) = k \int_{\Delta f} w_{\text{bB}}(f) df. \quad (3.47)$$

Der Index "bB" zeigt an, dass die Formel für schwarze Körper gilt. Die Energiedichte $w_{\text{bB}}(f)df$ wird durch die Planck'sche Strahlungsformel

$$w_{\text{bB}}(f)df = \frac{8\pi hf^3}{c^3} \frac{df}{1 - \exp[hf/(kt)]}, \quad (3.48)$$

mit c = Lichtgeschwindigkeit, h = Planck'sche Konstante, k = Boltzmannkonstante, f = Frequenz, ausgedrückt [Demtröder2000]. Die Konstante $k = A\Omega c/(4\pi)$ ist durch die Spezifikationen des Pyrometers bestimmt.

In der Formel bezeichnet A die Detektorfläche und Ω den mit dem Pyrometer messbaren Raumwinkel, gegeben durch die verwendeten Optiken (IR-1001A:

Verhältnis Abstand zu Messfleckdurchmesser 50:1 $\rightarrow \Omega = \pi (1/2)^2 / 50^2 = p \times 10^{-4}$ srad für planare Oberflächen). Für reale Körper ist die emittierte Energiedichte proportional zu der des schwarzen Strahlers:

$$w_{\text{gB}}(f)df = \varepsilon(f)w_{\text{bB}}(f)df . \quad (3.49)$$

Dabei ist $\varepsilon(f)$ der frequenzabhängige Emissionsgrad des Körpers. Für kleine Frequenzintervalle wird der Emissionsgrad konstant. Die gemessene Strahlungsleistung kann dementsprechend geschrieben werden als

$$P_{\text{gB}}(T) = \varepsilon P_{\text{bB}}(T) . \quad (3.50)$$

Der Index "gB" zeigt an, dass es sich um einen realen Strahler handelt. Für organische Materialien ist $\varepsilon = 0,95$ [IMPAC2004, Voltcraft2004]. Dieser Wert kann vor der Messung überprüft werden, indem die vom Pyrometer angezeigte Oberflächentemperatur mit der von einem unabhängigen Thermometer gemessenen Labortemperatur verglichen wird (z.B. Quecksilberthermometer).

Das Diagramm in Abb. 3.19 zeigt den typischen Verlauf einer Temperaturmessung durch den holographisch beleuchteten Bereich am Beispiel des Materialsystems Glas/600 nm DR1. Die Temperatur folgt einem gaussförmigen Profil, dass im Vergleich zu dem des Beleuchtungsmusters auseinander gezogen ist. Wenn nicht anders erwähnt, werden zeitabhängige Temperaturmessungen in dieser Arbeit stets im Temperaturmaximum durchgeführt (Zentrum des beleuchteten Flecks).

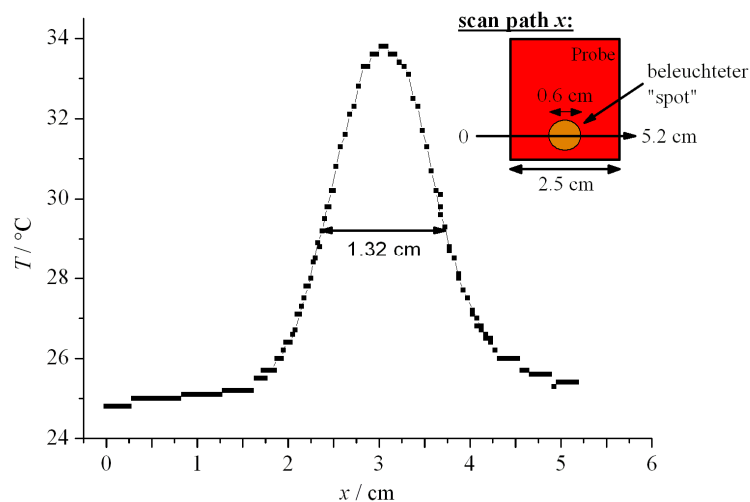


Abbildung 3.19: x-Scan durch einen holographisch beleuchteten "Spot". Das gaussförmige Profil der Temperatur ist im Vergleich zu dem des einschreibenden Lichtmusters auseinander gezogen. Die Messung erfolgte am Materialsystem Glas/600 nm DR1 [Draude2008].

3.8 Holographisches Einschreiben unter Anwendung einer positiven Koronaentladung in Luft

Um den Einfluss einer positiven Koronaentladung in Luft auf die Probe zu untersuchen, wird der Versuchsaufbau aus Abb. 3.18 modifiziert (s. Abb. 3.20).

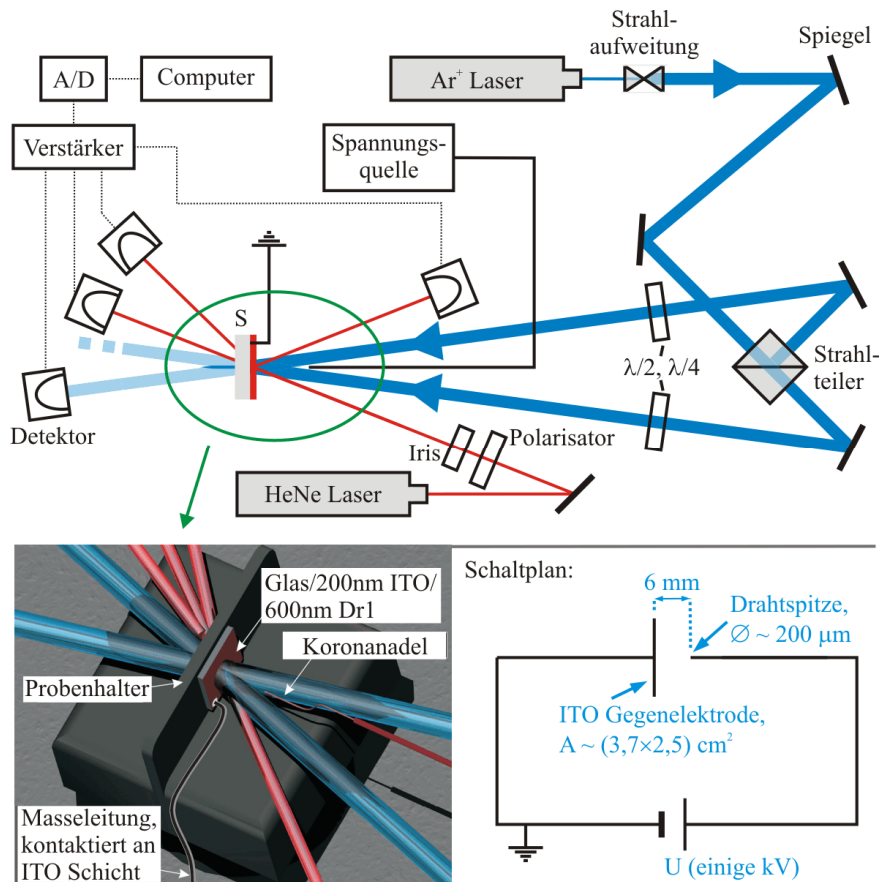


Abbildung 3.20: Aufbau zur Untersuchung des Wachstums holographischer Gitter unter dem Einfluss einer positiven Koronaentladung in Luft.

Die Koronanadel (Spitze eines Kupferdrahtes mit Durchmesser $\varnothing \approx 190 \mu\text{m}$) wird im Abstand $\Delta \approx 6 \text{ mm}$ vor der Probe platziert. Das Substrat dient in diesem Fall als Gegenelektrode und wird mit einem Massekabel kontaktiert. Verwendet wird mit 200 nm ITO beschichtetes Glas (Itoglas, ITO = Indium Tin Oxide). Als Spannungsquelle dient das Gerät LNC 10000-5 der Firma Heinzinger. Die verwendeten Spannungen liegen im Bereich 4-8 kV, die Obergrenze der Stromstärken beträgt $I_{\text{max}} = 1 \text{ mA}$.

Im Falle einer Koronaentladung und/oder einer homogenen Beleuchtung wird das Transmissions- bzw. Reflexionsvermögen der Probe für rotes Licht detektiert. Wird der Koronaentladung ein holographisches Lichtmuster hinzugeschaltet, dient die 1. Beugungsordnung in Transmission zur Detektion. Eine Kombination mit dem in Abb. 3.18 gezeigten Versuchsaufbau macht eine Temperaturmessung der Probenoberfläche ebenfalls möglich.

Im Falle einer positiven Hochspannung entstehen an der Spitze der Nadel hohe elektrische Feldstärken, die zur Ionisierung der Moleküle in der Umgebungsluft führen [Goldman1985, Bogaerts1999] (s. Abb. 3.21).

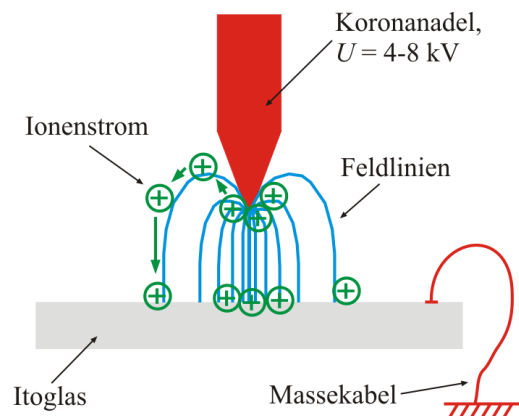


Abbildung 3.21: Zur Veranschaulichung des Ionenstroms von der Spitze bis zur Gegenelektrode im Falle einer positiven Koronaentladung in Luft.

Ein Teil der Ionen rekombiniert mit freien Elektronen aus der Umgebung, die Koronanadel glimmt. Luft als Umgebungsmedium ergibt einen bläulichen Schimmer. Der andere Teil der Ionen wird entlang der elektrischen Feldlinien zur Gegenelektrode hin beschleunigt (s. Abb. 3.21).

Kapitel 4

Optisch induzierte Phänomene in azobenzolhaltigen Schichten

4.1 PMMA:DR1 - Guest/Host-Systeme

4.1.1 Probenpräparation und Probencharakterisierung

Dieses Kapitel beginnt mit der Darstellung der chemischen Struktur der verwendeten Materialien und einer Beschreibung des Probenherstellungsverfahrens. Im Anschluss daran werden die Filme unter besonderer Berücksichtigung der optischen Qualität, des Absorptionsverhaltens, der Schichtdicke, des Brechungsindex und der inneren Struktur charakterisiert.

Probenpräparation

Folgende Lösungen werden als Grundlage zur Herstellung von PMMA:DR1 - Guest/Host-Systemen hergestellt:

| Beschriftung | Volumen PGMEA [ml] | Masse PMMA [g] | Masse DR 1 [mg] | Konzentration PMMA:DR1 [wt%] |
|--------------|-----------------------|-------------------|--------------------|---------------------------------|
| PMMA1a | 60 | 12 | 120 | 1 |
| PMMA2a | 60 | 12 | 240 | 2 |
| PMMA3a | 60 | 12 | 360 | 3 |
| PMMA4a | 60 | 12 | 480 | 4 |

Tabelle 4.1: Lösungen zur Herstellung von PMMA:DR1 - Guest/Host-Polymeren.

Als Lösungsmittel dient Propylene glycol monomethyl ether acetate (kurz: PGMEA), Wirtspolymer ist Poly-methylmethacrylate (kurz: PMMA) und Gastmolekül ist der Azofarbstoff Dispers Rot 1 (kurz: DR1). Die Strukturformeln der Materialien sind in der folgenden Abbildung dargestellt:

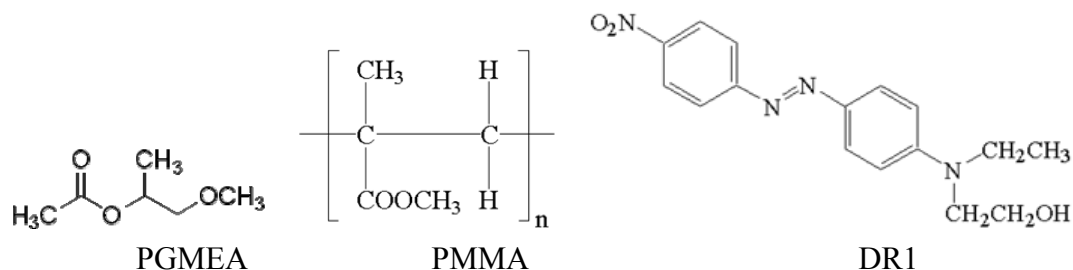


Abbildung 4.1: Strukturformeln von PGMEA, PMMA und DR1 [SigmaAldrich].

Nach einem Tag Rührzeit wird ein Objektträger (Firma Menzel, Maße 3,8 cm × 2,5 cm × 0,1 cm) vollständig mit Lösung benetzt. Das System wird anschließend für $\Delta t = 10$ s bei einer Drehzahl von $D = 1000$ rpm gedreht (Spin-Coating). Die Trocknung erfolgt im Ofen etwa 24 h bei 50 °C. Es entsteht ein Schichtsystem aus Glas/Guest/Host-Polymer.

Optische Qualität

AFM-Aufnahmen der Probenoberfläche zeigen eine gute optische Qualität mit Rauigkeiten von $\text{RMS} = 2\text{-}8$ nm (Standardabweichung). Diese liegen im Bereich des verwendeten Glassubstrates ($\text{RMS} = 6$ nm).

Absorptionsspektrum, Brechungsindex und Schichtdicke

Die folgende Abbildung zeigt Absorptionsspektren der Proben:

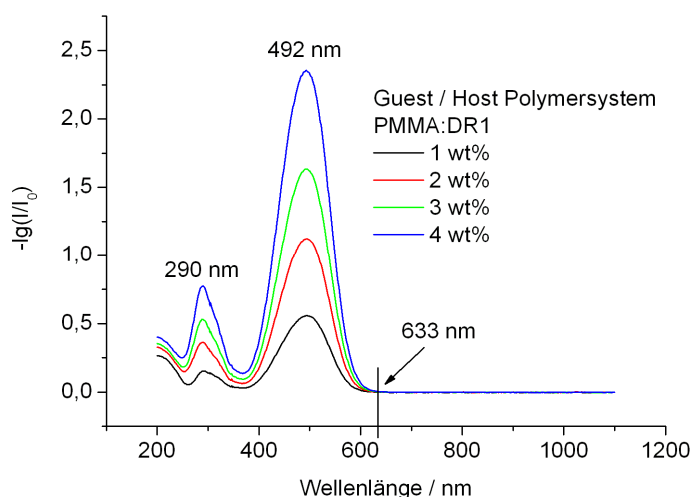


Abbildung 4.2a:
Absorptionsspektren
verschieden dotierter
PMMA:DR1 -
Guest/Host-Systeme.

Aus dem Absorptionsspektrum wird die Schichtdicke bestimmt.

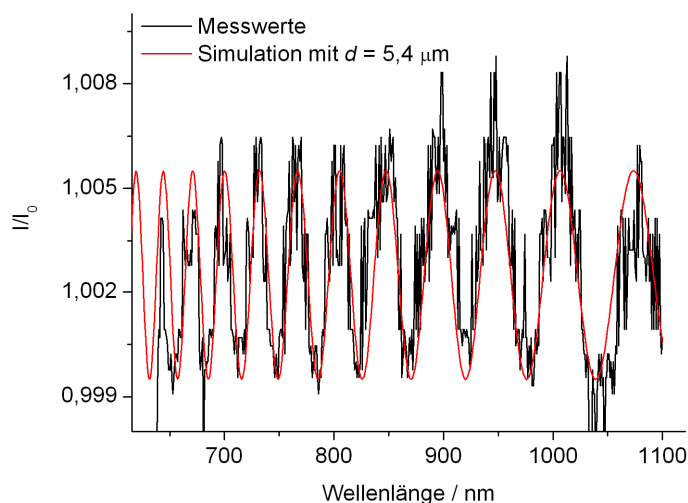


Abbildung 4.2b:
*Bestimmung der Schichtdicke
aus dem Absorptionsspektrum.*

DR1 gehört zur Gruppe der Pseudostilbene, die Absorptionsbanden der $n-\pi^*$ - und $\pi-\pi^*$ -Übergänge liegen im gleichen Wellenlängenbereich. Die für holographisches Einschreiben in dieser Arbeit benutzte Laserwellenlänge $\lambda_0 = 488 \text{ nm}$ befindet sich nahe am Absorptionsmaximum ($\lambda = 492 \text{ nm}$, s. Abb. 4.2a). Das im UV-Bereich angesiedelte Absorptionsband mit dem Maximum bei $\lambda = 290 \text{ nm}$ gehört zu einer Anregung der CH-Gruppe im Molekül. Eine Anpassung an die Messwerte im absorptionsfreien Teil des Spektrums liefert unter den Parametern $C_1 = 1,0025$, $C_2 = 0,0015$ und $n = 1,491$ (Wert für reines PMMA, [Kuchling1996]) eine Schichtdicke von $d = 5,4 \mu\text{m}$ (s. Gl. 4.36 und Abb. 4.2b).

Innere Struktur

Röntgendiffraktogramme einer Probe mit einer Konzentration von 4 wt% liefern keine Bragg-Reflexe, daher kann von einer amorphen Struktur ausgegangen werden.

4.1.2 Optisch induzierte Änderungen des Brechungsindex und der Schichtdicke

Zunächst werden der typische Verlauf einer Messkurve des Beugungswirkungsgrades 1. Ordnung in Transmission und der Oberflächentemperatur während eines holographischen Einschreibvorganges gezeigt (1). Daran schließt sich der Spezialfall kleiner Einschreibintensitäten an (2). Für diesen Fall wird ein selbst entwickeltes Modell für den Verlauf des Brechungsindex vorgestellt (3) und in (4) folgt eine theoretische Anpassung der experimentellen Befunde. Teil (5) befasst sich mit weiterführenden Untersuchungen zur Festigung der Modellvorstellung.

Im letzten Teil (6) dieses Abschnitts wird der in (1) gezeigte Allgemeinfall wieder aufgegriffen, und mit dem Wissen aus den Teilen (2) - (5) erfolgt eine theoretische Anpassung der Messwerte.

(1) Typische Messergebnisse

Abb. 4.3 zeigt den Beugungswirkungsgrad 1. Ordnung in Transmission η und die Temperaturänderung ΔT der Probenoberfläche für holographisch erzeugte Gitter, die in Proben verschiedener Konzentration eingeschrieben wurden.

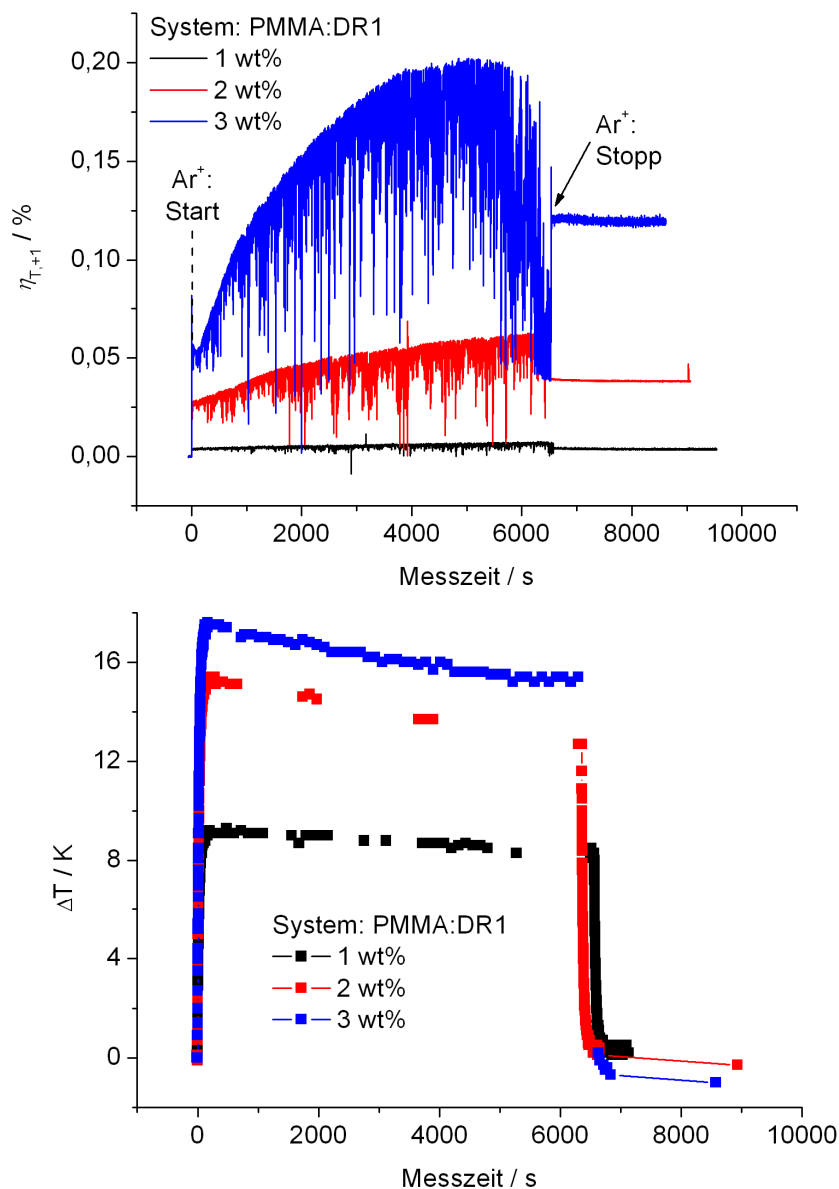


Abbildung 4.3: Oben: Beugungswirkungsgrad 1. Ordnung in Transmission als Funktion der Zeit während und nach holographischer Einschreibung (Aufbau und Versuchsparameter s. Kap. 3.7).

Unten: Temperaturänderung ΔT der Probenoberfläche während und nach holographischer Beleuchtung.

Nach Anschalten des Intensitätsmusters ("AR⁺: Start" in Abb. 4.3, oben) steigt η für alle Proben rasant an und durchläuft ein Maximum. Im Weiteren verläuft η je nach Konzentration spezifisch. Nach Abschalten des Ar⁺-Lasers bleibt der Beugungswirkungsgrad nach einer kurzen Entwicklungszeit auf konstantem Niveau. AFM-Aufnahmen der Oberfläche im Anschluss an den Einschreibprozess zeigen für alle Proben permanente Oberflächengitter:

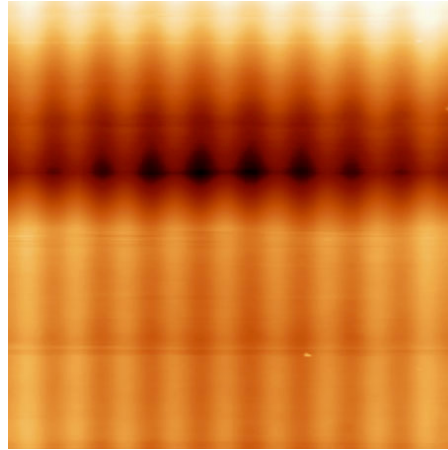


Abbildung 4.4: AFM-Bild der Oberfläche eines holographisch erzeugten Oberflächenreliefgitters in einem Guest/Host-System (Konzentration 3 wt%). Ein Schnitt durch die Grafik liefert eine Modulationstiefe von 8 nm.

Die Einschreibzeit beträgt für alle Proben $t = 106$ min. Der Q -Faktor liegt nach Gl. 2.17 mit $Q = 3,67$ im Bereich zwischen dünnen und dicken Gittern. Unter einem Einfallswinkel von $\alpha = 0^\circ$ des detektierenden Lichtes sind alle Beugungsreflexe in Reflexion und Transmission sichtbar¹. Das holographische Gitter wird von einer kosinusförmigen Modulation des Brechungsindex und der Probenoberfläche gebildet (duales Gitter).

(2) Spezialfall kleiner Einschreibintensitäten

Um das Gitterwachstum beider Anteile des dualen Gitters quantitativ zu erfassen, müssen die gemessenen Beugungseffizienzen durch den Einsatz geeigneter Funktionen für die Modulationstiefen $\Delta n(t)$ (Brechungsindex) und $\Delta h(t)$ (Oberflächenrelief) angepasst werden (s. Gln. 2.40 und 2.43). Aufgrund der Parameterzahl ist das schwierig. Es wird daher zunächst versucht, den Einfluss eines Gitteranteils zu minimieren. Dies gelingt durch Herabsetzung der Intensität der einschreibenden Strahlen und durch Verkürzung der Einschreibzeit.

¹ Nach der Gittergleichung $\lambda \sin(\beta) = m \lambda$ sind für $\lambda = 2 \mu\text{m}$ und $\lambda = 633 \text{ nm}$ nur Reflexe mit $m \leq 3$ möglich.

In dem Fall erhält man für den Beugungswirkungsgrad folgendes Ergebnis:

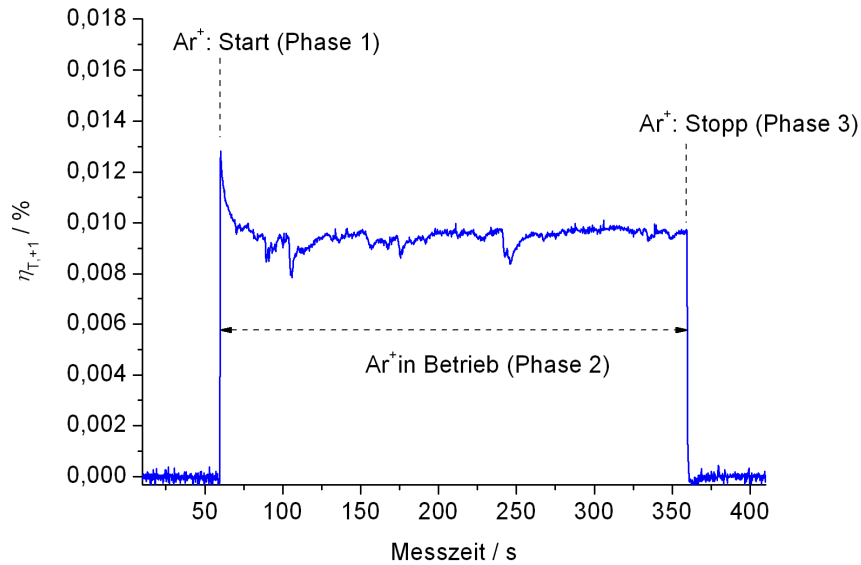


Abbildung 4.5: *Beugungswirkungsgrad 1. Ordnung als Funktion der Zeit während und nach holographischer Einschreibung für den Fall kleiner Einschreibintensitäten (Aufbau und Parameter s. Kap. 3.7, $I = 24,8 \text{ mW/cm}^2$ pro Strahl, Probe: PMMA:DRI, 1 wt%).*

Analog zu den Ergebnissen für hohe Einschreibintensitäten steigt η unmittelbar nach dem Einschalten des holographischen Musters sprunghaft an und durchläuft ein Maximum (Phase 1). Nach einer kurzen Relaxationsphase sinkt η bis auf einen konstanten Plateauwert ab (Phase 2). Nach Abschalten des Lichtmusters verschwindet der Beugungsreflex ($\eta \rightarrow 0$, Phase 3). Eine AFM-Aufnahme im Anschluss an die Messung zeigt keine Verformung der Probenoberfläche. Im Folgenden gehe ich davon aus, dass sich auch während der Beleuchtungsphasen kein Oberflächengitter bildet.

(3) Modell zum Verlauf des Brechungsindex

Für das Wachstum des Brechungsindexgitters wird folgendes Modell angesetzt:

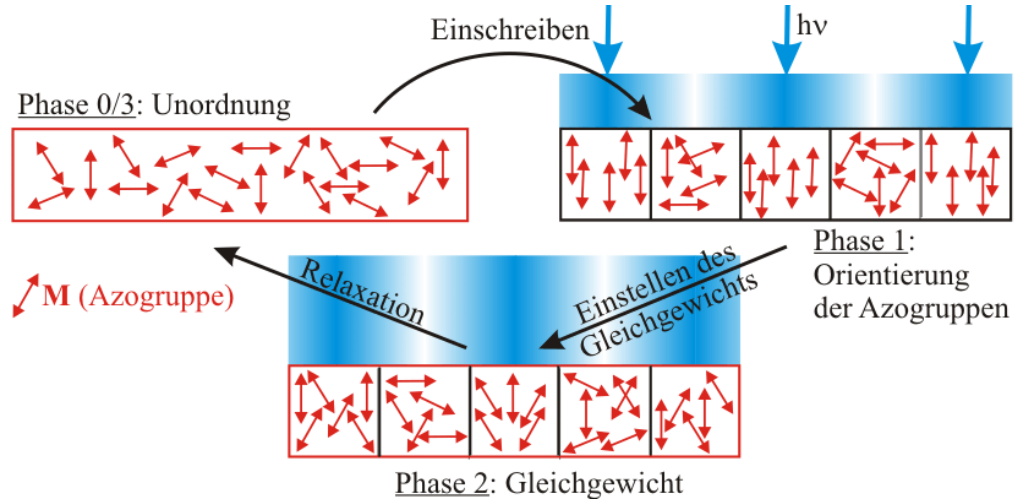


Abbildung 4.6: Modell zum Verlauf des Brechungsindex während und nach holographischer Beleuchtung von Guest/Host-Polymeren bei geringer Einschreibintensität [Prasuhn2004].

- Phase 1, $t_0 \leq t \leq t_1$: Zunächst liegen die Moleküle unorientiert in der Probe vor (s. Abb. 4.6, links oben). Ab dem Zeitpunkt t_0 , dem Einschalten des holographischen Lichtmusters, findet die *Trans-Cis-Trans* - Photoisomerisierung statt. Die Moleküle orientieren sich in die Ebene senkrecht zur Polarisation des einschreibenden Lichtes (s. Abb. 4.6, rechts oben). In dieser Phase wird ein exponentielles Wachstum der Brechungsindexmodulation Δn bis zur charakteristischen Zeit t_1 angesetzt:

$$\Delta n_{\text{Phase1}} = \Delta n_{\text{max}} \left\{ 1 - \exp \left[- (t - t_0) / \tau_{n,1} \right] \right\}. \quad (4.1a)$$

- Phase 2, $t_1 < t \leq t_2$: Aufgrund von Wechselwirkungen mit dem Host-Polymer und photoinduzierten Relaxationsvorgängen (nicht alle Moleküle stehen exakt senkrecht zum Feldstärkevektor) wird ein Teil der Moleküle wieder aus der Ebene herausgedreht, bis sich ein photostationäres Gleichgewicht eingestellt hat (s. Abb. 4.6, unten). In dieser Phase sinkt Δn exponentiell vom Maximalwert Δn_{max} bis zum Plateauwert Δn_p . Die Phase reicht bis zum Abschaltzeitpunkt t_2 des holographischen Lichtmusters. Für Δn erhält man

$$\Delta n_{\text{Phase2}} = \Delta n_p + (\Delta n_{\text{max}} - \Delta n_p) \times \exp \left[- (t - t_1) / \tau_{n,2} \right]. \quad (4.1b)$$

- Phase 3, $t > t_2$: Nach Abschaltung des Ar^+ -Lasers bricht die Ordnung der Azomoleküle wieder zusammen, der Anfangszustand wird wiederhergestellt (s. Abb. 4.6, links oben). Die Brechungsindexmodulation kann mathematisch durch einen exponentiellen Abfall beschrieben werden:

$$\Delta n_{\text{Phase3}} = \Delta n_p \exp\left[-(t - t_2) / \tau_{n,3}\right]. \quad (4.1c)$$

Die Parameter τ in Gl. 4.1 stehen für charakteristische Wachstums- ($\tau_{n,1}$), Relaxations- ($\tau_{n,2}$) und Zerfallszeiten ($\tau_{n,3}$).

(4) Theoretische Anpassung der experimentellen Befunde

Mittels der Gln. 4.1 und 2.43 (mit $m = 1$ für die 1. Ordnung) kann der Beugungswirkungsgrad aus dem angenommenen Modell für den Verlauf des Brechungsindex berechnet werden. Abb. 4.7 zeigt den qualitativen Verlauf einer Rechnung.

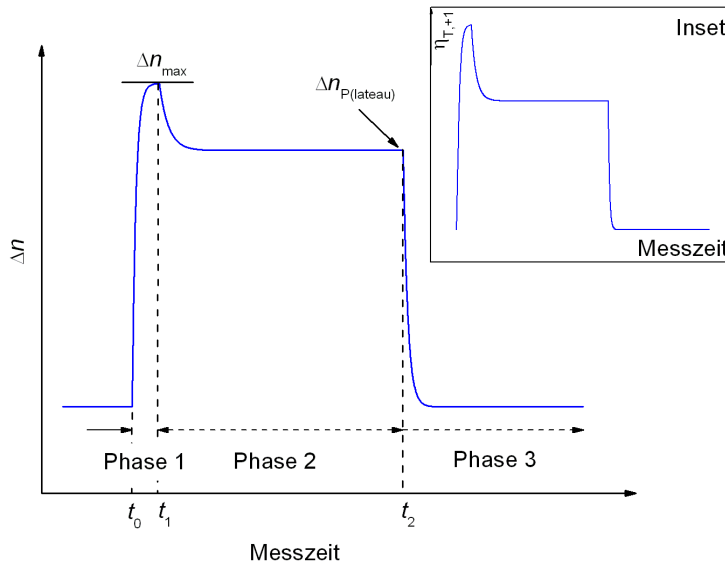


Abbildung 4.7: Qualitativer Verlauf der Brechungsindexmodulation eines kosinusförmigen Gitters nach Gl. 4.1. Inset: Mittels dieser Brechungsindexmodulation berechneter Verlauf des Beugungswirkungsgrades 1. Ordnung in Transmission (qualitativ).

Für die z-Komponente des Übergangsmomentes nach Gl. 2.43b gilt:

$$q_{zp} = \frac{1,491 \times 2\pi}{633 \text{ nm}} \left| -\cos(161,55^\circ) - \cos(0^\circ) \right| = \frac{0,0766 \times 2\pi}{633 \text{ nm}}. \quad (4.2a)$$

Dabei wird $\alpha_f^0 = 180^\circ - \Theta_{-1} = -161,55^\circ$ aus der Bedingung $\sin(\Theta_{-1}) = \lambda_0 / \Lambda$ für das Intensitätsmaximum 1. Ordnung berechnet (s. Abb. 2.18 und 4.8, Parameter s. Kap. 3.7).

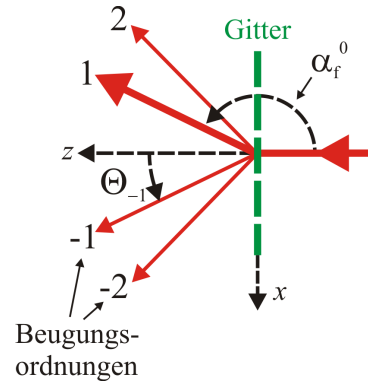


Abbildung 4.8: Zur Berechnung der z-Komponente des Übergangsmomentes. Für die experimentellen Bedingungen (vgl. Abb. 4.3) ergibt sich $\Theta_{-1} = 18,45^\circ$ und $\alpha_f^0 = -161,55^\circ$.

Mit Gl. 4.2a ergeben sich die Phasen der Funktionen in Gl. 2.43 zu:

$$q_{zp} \Delta h = \frac{0,0766 \times 2\pi}{633 \text{ nm}} \Delta h = 0, \quad (4.2b)$$

$$q_{zp} d = \frac{0,0766 \times 2\pi}{633 \text{ nm}} d, \quad (4.2c)$$

$$q_{zp} d \Delta n = \frac{0,0766 \times 2\pi}{633 \text{ nm}} d \Delta n. \quad (4.2d)$$

Mit den Gln. 4.2 und 2.43 wird der Graph aus Abb. 4.5 angepasst. Der Proportionalitätsfaktor in Gl. 2.43 wird dabei gleich eins gesetzt. Man erhält folgendes Ergebnis:

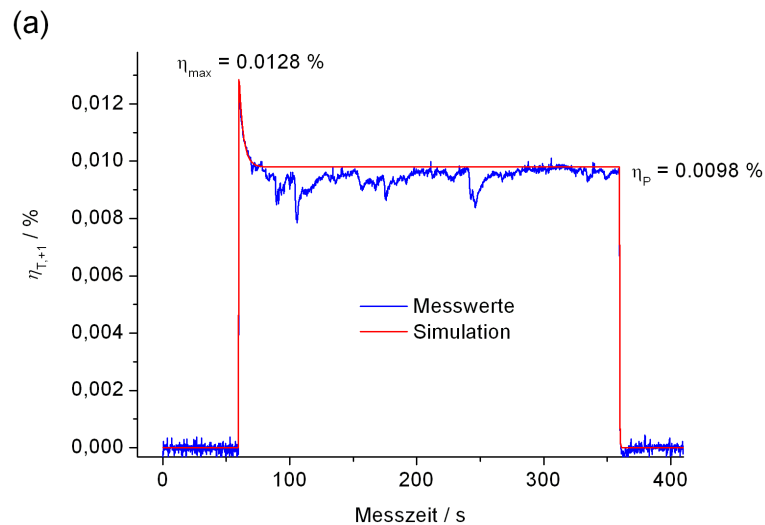


Abbildung 4.9: (a) Messwerte und Simulation für die in Abb. 4.5 gezeigte Messung.

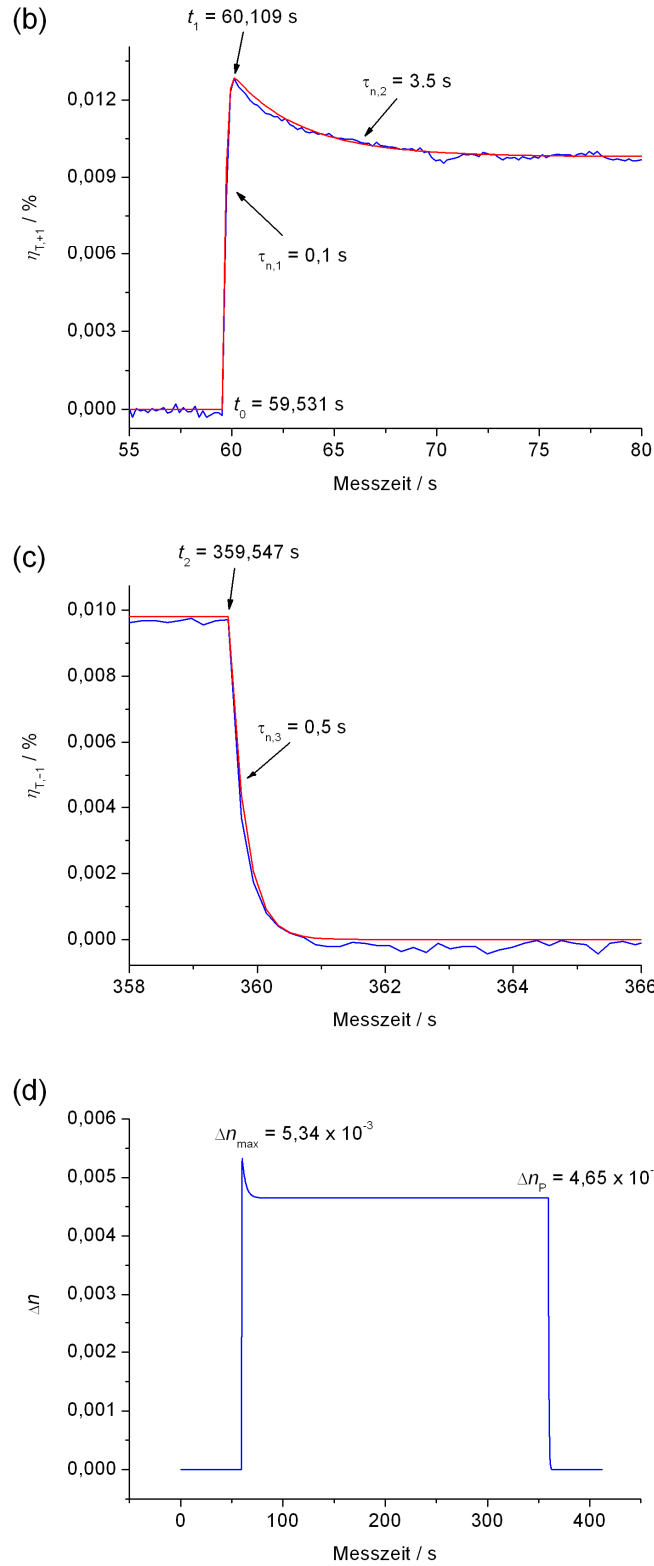


Abbildung 4.9: (b) Bereich aus (a) um den Einschaltzeitpunkt des holographischen Lichtmusters mit höherer Auflösung.
(c) Bereich aus (a) um den Ausschaltzeitpunkt des holographischen Lichtmusters mit höherer Auflösung.
(d) Ergebnis der Simulation für den Zeitverlauf der Brechungsindexmodulation Δn .

Aus der Anpassung erhält man die Parameter des Brechungsindex:

$$\begin{aligned} \Delta n_{\max} &= 5,34 \times 10^{-3}, \quad \Delta n_p = 4,65 \times 10^{-3}, \\ \tau_{n,1} &= 0,1 \text{ s}, \quad \tau_{n,2} = 3,5 \text{ s}, \quad \tau_{n,1} = 0,5 \text{ s}. \end{aligned} \quad (4.3)$$

(5) Weiterführende Untersuchungen zur Festigung der Modellvorstellung

Zunächst werden die Ergebnisse einer Versuchsreihe zur Untersuchung der Abhängigkeit der Brechungsindexparameter von der Einschreibintensität für das Materialsystem 1 wt% PMMA:DR1 vorgestellt. Für die Wachstums- und Zerfallszeiten τ ergibt sich:

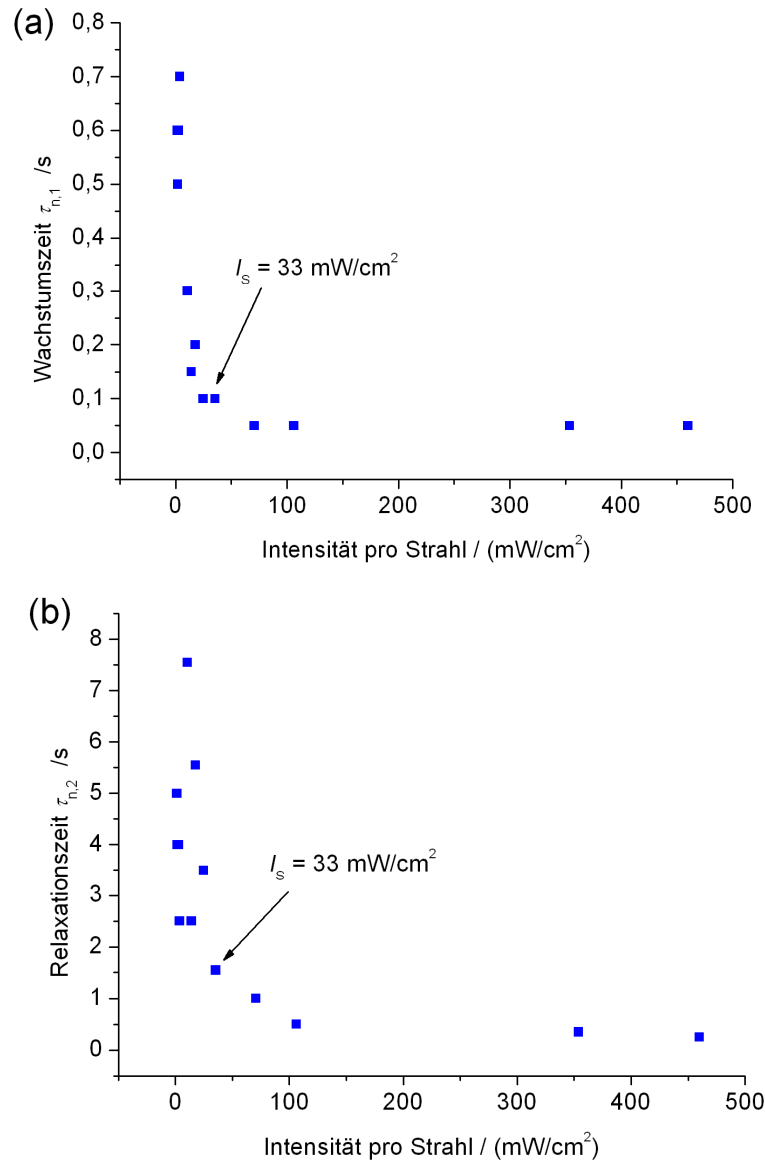


Abbildung 4.10: Simulationsergebnisse für Gitter reiner Brechungsindexmodulationen. (a) Wachstumszeit $\tau_{n,1}$. (b) Relaxationszeit $\tau_{n,2}$.

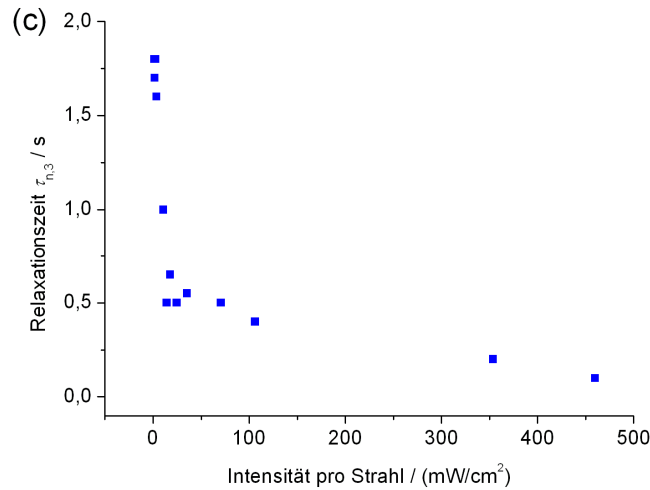


Abbildung 4.10: Simulationsergebnisse für Gitter reiner Brechungsindexmodulationen. (c) Zerfallszeit $\tau_{n,3}$.

Für die Parameter der Brechungsindexmodulation ergibt sich:

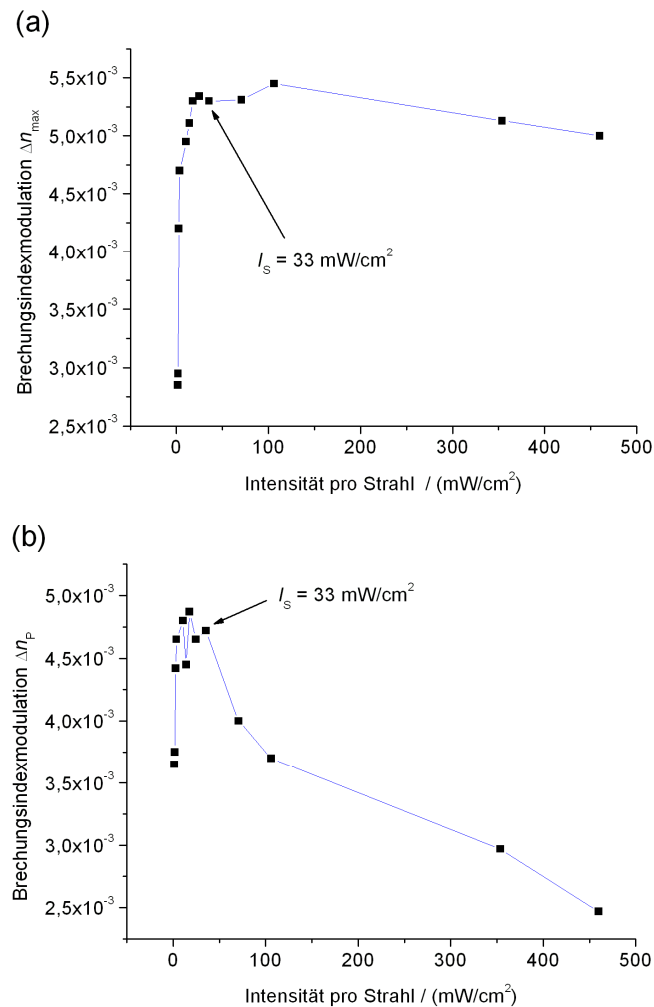


Abbildung 4.11: Simulationsergebnisse für Gitter reiner Brechungsindexmodulationen. (a) Maximale Brechungsindexmodulation Δn_{max} . (b) Plateauwert der Brechungsindexmodulation Δn_P .

Auf die Stelle $I_S = 33 \text{ mW/cm}^2$ in den Abb. 4.10 und 4.11 wird in Kap. 7.1 ausführlicher eingegangen. Qualitativ lassen sich diese Ergebnisse auf Proben mit höherer Konzentration übertragen, jedoch können dort schon bei relativ niedrigen Einschreibzeiten/-intensitäten Einflüsse durch Verformungen der Oberfläche nicht mehr ausgeschlossen werden.

Im Folgenden wird der Parameter Δn_{\max} im Intensitätsbereich maximaler Modulationen ($I \approx 50\text{-}100 \text{ mW/cm}^2$, s. Abb. 4.11a) als Funktion der DR1-Konzentration untersucht. Bei $I = 64 \text{ mW/cm}^2$ werden Einschreibkurven aufgenommen und aus der Simulation die Maximalwerte der Brechungsindexmodulation bestimmt. Die Ergebnisse sind in den folgenden Abbildungen dargestellt:

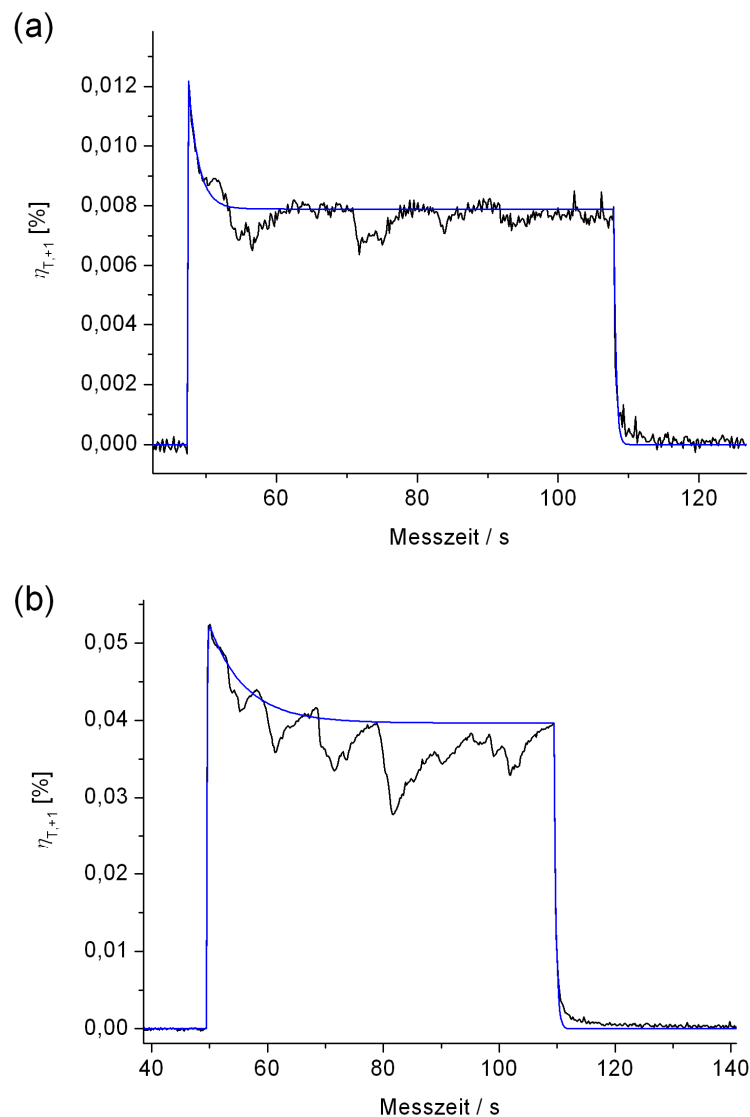


Abbildung 4.12: Beugungswirkungsgrad 1. Ordnung als Funktion der Zeit für eine Einschreibintensität von $I = 64 \text{ mW/cm}^2$, Proben: PMMA:DR1. (a) 1 wt%. (b) 2 wt%. Schwarz: Messwerte. Blau: Simulation.

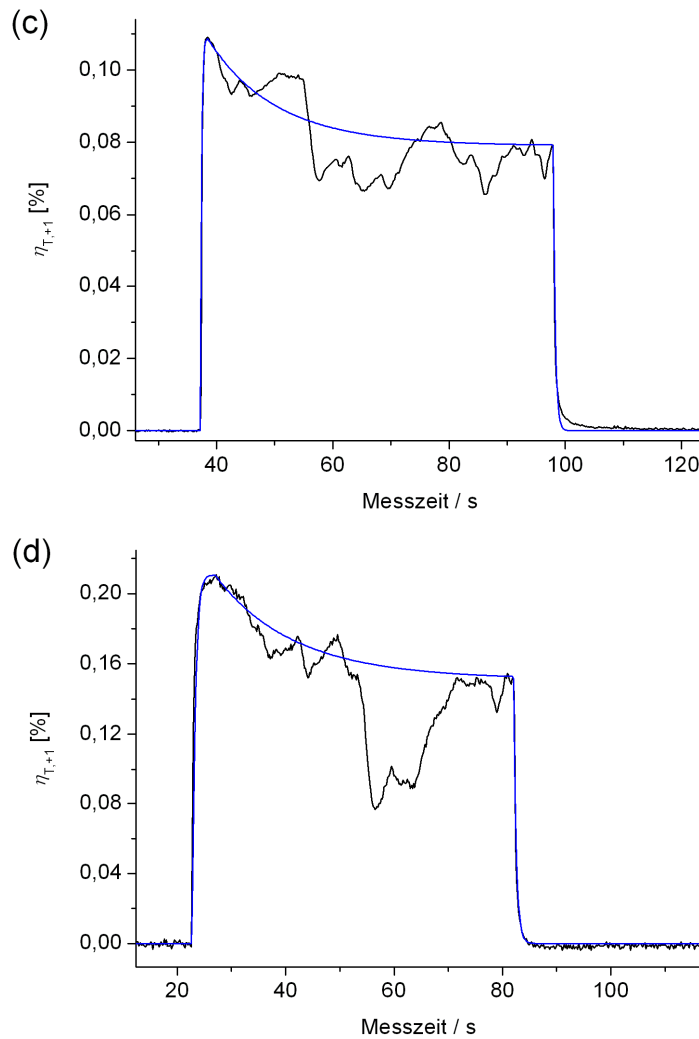


Abbildung 4.12: Beugungswirkungsgrad 1. Ordnung als Funktion der Zeit für eine Einschreibintensität von $I = 64 \text{ mW/cm}^2$, Proben: PMMA:DRI. (c) 3 wt%. (d) 4 wt%. Schwarz: Messwerte. Blau: Simulation.

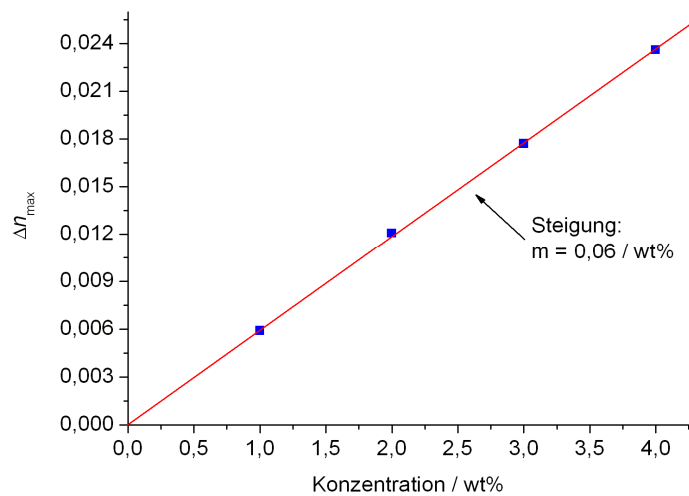


Abbildung 4.13: Maximale Brechungsindexmodulation Δn_{max} für PMMA:DRI - Guest/Host-Systeme verschiedener Konzentrationen bei konstanter Einschreibintensität.

Als Nächstes wird die Intensitätsabhängigkeit des Plateauwertes Δn_p für eine Probe der Konzentration 1 wt% genauer untersucht. Zu diesem Zweck erfolgt die holographische Belichtung der Probe bei kleinen Intensitäten für einen Zeitraum $\Delta t \approx 5$ min, so dass sich der Plateauwert der Brechungsindexmodulation eingestellt. Danach wird die Intensität sehr langsam erhöht, so dass man davon ausgehen kann, dass sich die Probe permanent im "Plateauzustand" befindet. In einem separaten Experiment wird für verschiedene Einschreibintensitäten die Intensität eines der die Probe durchlaufenden Strahlen gemessen. Die Ergebnisse beider Messungen sind in der folgenden Abbildung dargestellt:

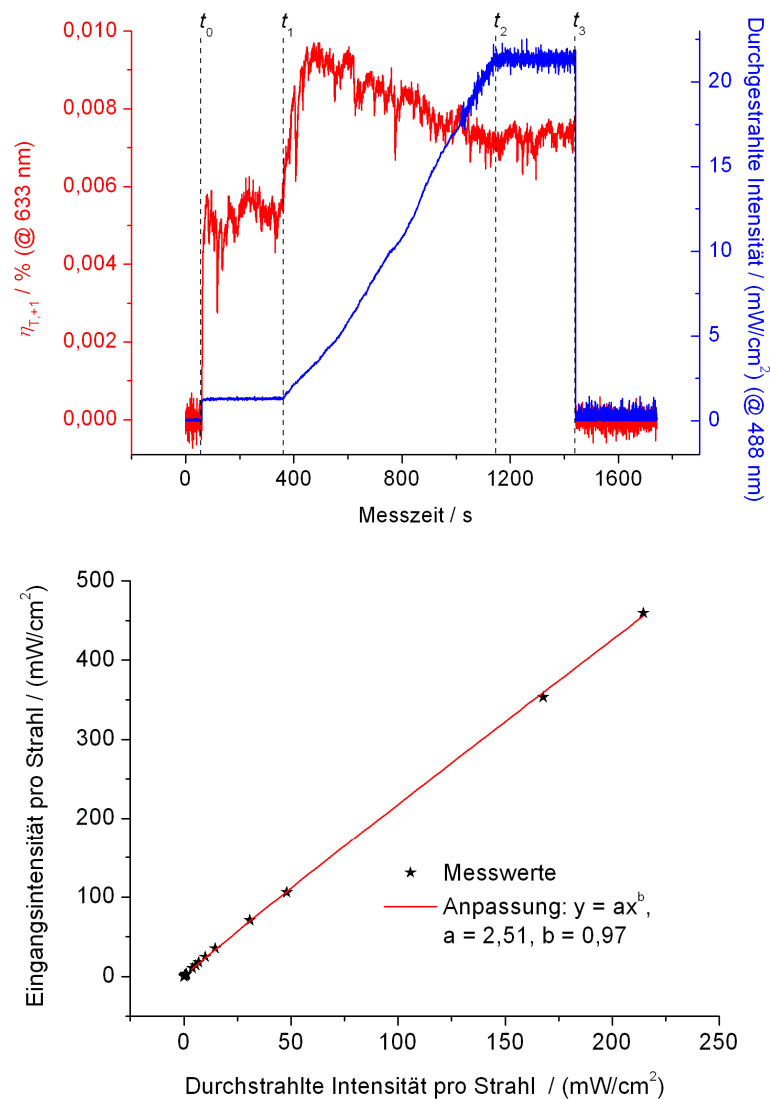


Abbildung 4.14: Oben, rot: Beugungseffizienz 1. Ordnung in Transmission als Funktion der Zeit für $\lambda_0 = 633$ nm. Blau: Durchgehende Intensität eines Strahls als Funktion der Zeit (0. + 1. Beugungsordnung zusammen). Die Abbildung dient der Verdeutlichung des Verlaufs des Experiments. Unten: Einschreibleistung in Abhängigkeit von der durchgestrahlten Leistung, Messwerte und Anpassung. Probe: PMMA:DR1 (1 wt%).

Mit Hilfe des Anpassungsergebnisses (Abb. 4.14, unten, Funktion y) werden die Messwerte für die durchstrahlte Intensität in die Einschreibintensität umgerechnet. Damit kann die Beugungseffizienz (Plateauwert) als Funktion der Einschreibintensität aufgetragen werden. Das Ergebnis ist in Abb. 4.16 gezeigt (oben).

Für die Berechnung des Brechungsindex aus der Beugungseffizienz ist eine weitere Betrachtung des Verlaufs $\eta(\Delta n)$ notwendig, da nicht geklärt ist, ob die Abnahme von η aus einem Durchlaufen eines Maximums der Funktion (Gl. 2.43) oder aus einem Abfall der Werte von Δn resultiert. Das erste Maximum ergibt sich bei $\Delta n = 0,434$ (s. Abb. 4.15).

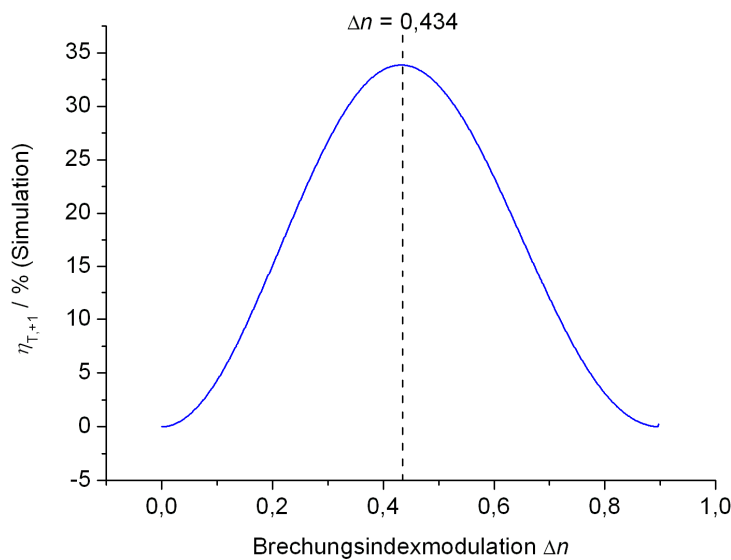


Abbildung 4.15: Simulation des Beugungswirkungsgrades 1. Ordnung als Funktion der Brechungsindexmodulation für den Fall eines reinen Brechungsindexgitters.

Für die in dieser Arbeit verwendeten schwach dotierten Guest/Host-Systeme wird $\Delta n = 0,434$ nie erreicht. aus den Messwerten für η_{T+1} können daher die zugehörigen Brechungsindexwerte Δn bestimmt werden, indem numerisch Δn von null ausgehend so lange erhöht wird, bis der mit Δn aus den Gl. 2.43 berechnete Wert mit dem gemessenen übereinstimmt.

Abb. 4.16 zeigt die Verläufe des Beugungswirkungsgrades sowie der Brechungsindexmodulation als Funktion der Einschreibintensität (Plateauwerte).

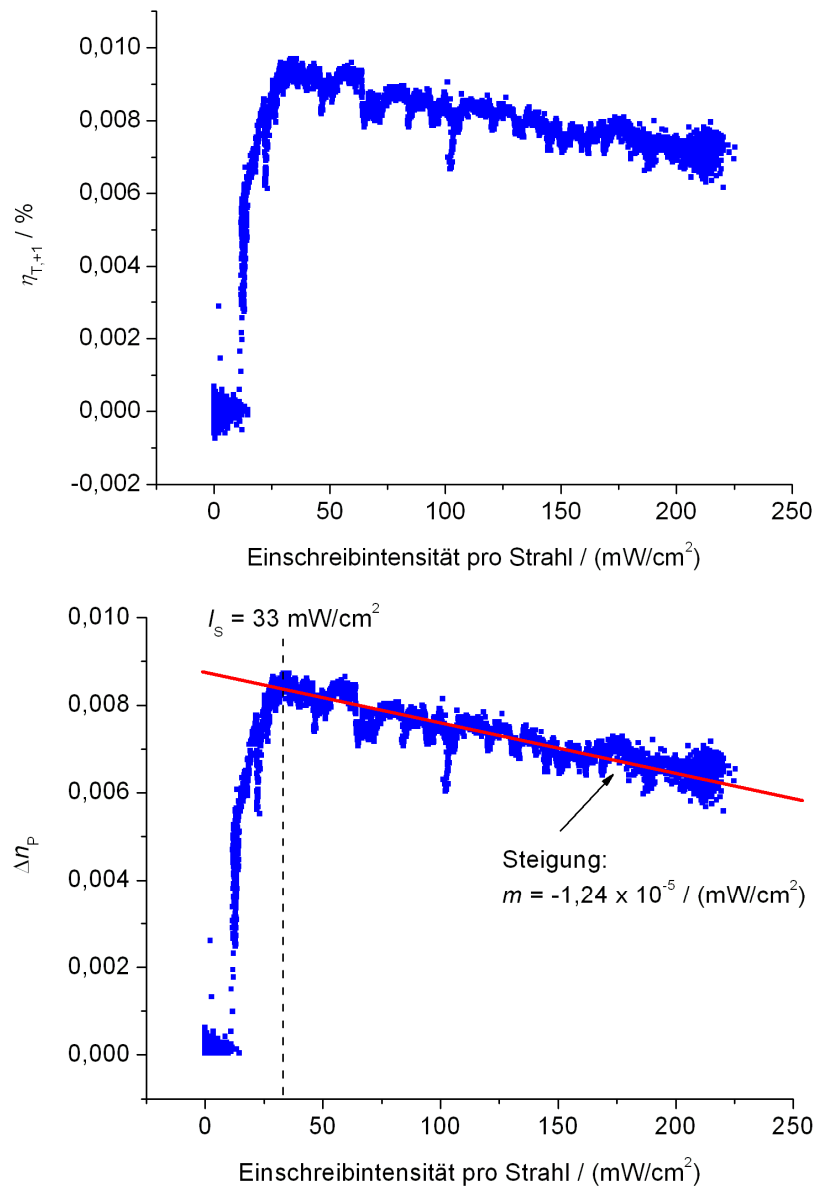


Abbildung 4.16: Oben: Beugungswirkungsgrad 1. Ordnung als Funktion der Einschreibintensität für ein PMMA:DR1 - Guest/Host-System (1 wt%) im "Plateauzustand".

Unten: Aus den Messwerten für η_{T+1} berechnete Werte für die Brechungsindexmodulation (Plateauwert).

(6) Theoretische Anpassung holographischer Einschreibkurven dualer Gitter

Mit dem Wissen um den Verlauf des Brechungsindex während und nach holographischer Einschreibung wird im Folgenden die Beugungseffizienz dualer Gitter angepasst. Die zugehörigen Effizienzkurven sind in Abb. 4.3, oben, dargestellt. Im

ersten Schritt wird der Proportionalitätsfaktor aus Gl. 2.43 bestimmt. Dies geschieht mittels der Modulationstiefen, die aus den AFM-Bildern nach den Messungen abgelesen werden können. Mit Gl. 2.43 gilt:

$$\eta_{\text{exp}} = k \left| J_m(q_{zp} \Delta h) - \exp(iq_{zp} d) J_m(q_{zp} d \Delta n) \right|^2 = k \eta_{\text{theo}}. \quad (4.4)$$

Geht man davon aus, dass zum Zeitpunkt der AFM-Messung das Brechungsindexgitter vollständig relaxiert ist (d.h. $\Delta n = 0$), liefert eine Simulation $\eta_{\text{theo}}(\Delta h)$ folgendes Ergebnis:

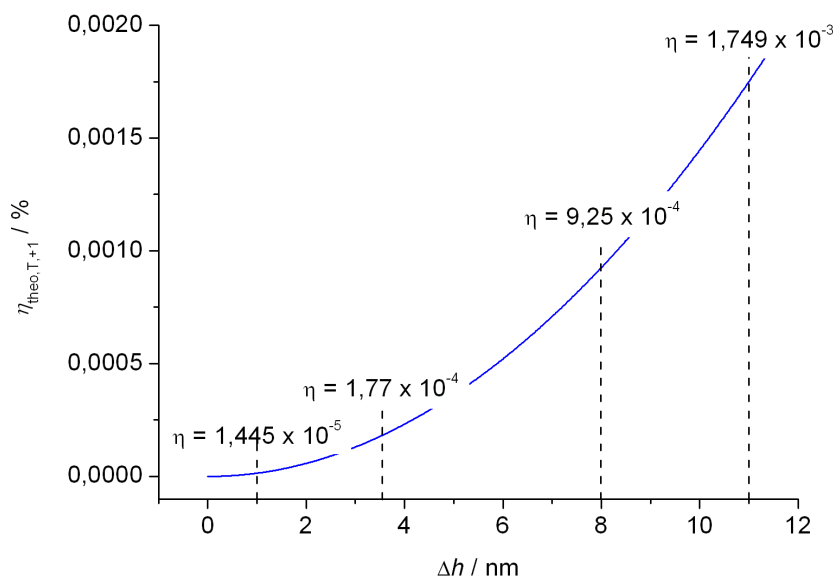


Abbildung 4.17: Simulation der Abhängigkeit der Beugungseffizienz 1. Ordnung als Funktion der Modulationstiefe eines reinen Oberflächenreliefgitters.

Die folgende Tabelle enthält die Beugungswirkungsgrade, die Modulationstiefen des Oberflächenreliefs und die k - Werte:

| Konzentration DR1 [wt%] | $\eta_{\text{exp,T,+1}}$ [10 ⁻³ %] | Modulationstiefe [nm] | $\eta_{\text{theo,T,+1}}$ (10 ⁻³ %) | k |
|----------------------------|--|--------------------------|---|--------|
| 1 | 3,71 | 1 | 0,01445 | 256,75 |
| 2 | 38,1 | 3,5 | 0,177 | 215,25 |
| 3 | 119,58 | 8 | 0,925 | 129,05 |

Tabelle 4.2: Proportionalitätsfaktor zwischen Amplitudenquadrat und gemessener Beugungseffizienz.

Das Wachstum des Brechungsindexgitters ist mit den Gln. 4.1 gegeben. Für das Wachstum Δh des Oberflächenreliefs wird folgendes Modell angesetzt:

$$\Delta h_{\text{Rec}} = \Delta h_{\text{max}} \left\{ 1 - \exp \left[- (t - t_0) / \tau_{\text{Rec}} \right] \right\}, \quad (4.5a)$$

$$\Delta h_{\text{Entw}} = \left\{ \left[\Delta h_{\text{stat}} - \Delta h_{\text{Rec}}(t_3) \right] \left[1 - \exp \left(- (t - t_3) / \tau_{\text{Entw}} \right) \right] + \Delta h_{\text{Rec}}(t_3) \right\} \left\{ 1 + \Delta_{\text{Einh}} \exp \left[- (t - t_3) / \tau_{\text{Einh}} \right] \right\}. \quad (4.5b)$$

Der Index „Rec“ zeigt an, dass die Gleichung für die Einschreibphase gilt (Phase 1 und 2 im Modell für den Brechungsindex). Der Index „Entw“ steht für die (schnelle) Entwicklungszeit nach Ausschalten des holographischen Lichtmusters. In dieser Phase findet zeitgleich zum schnellen Prozess ein langsamer statt, der durch den letzten Faktor in Gl. 4.5b beschrieben wird². Die folgende Abbildung zeigt das Ergebnis der Simulation:

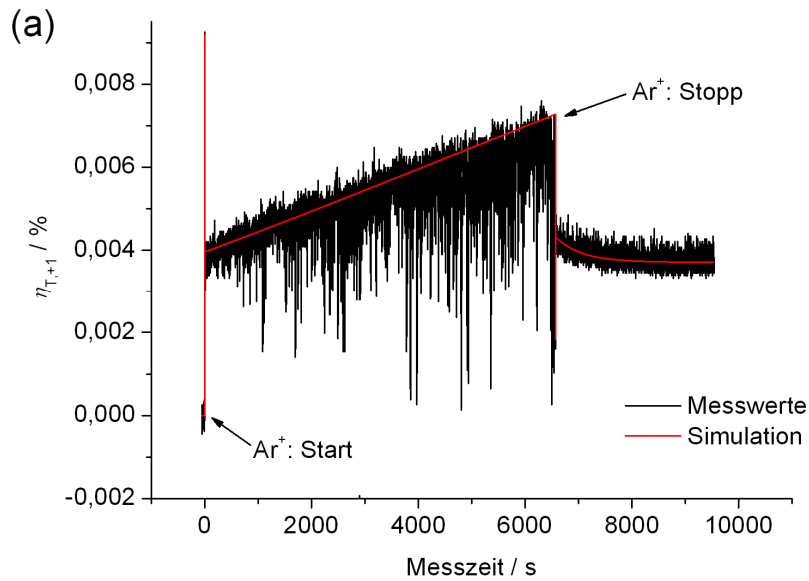


Abbildung 4.18: Beugungswirkungsgrad 1. Ordnung $\eta_{T,+1}$ als Funktion der Zeit. Schwarz: Messwerte. Rot: Simulation. (a) Vollständige Kurve.

² Die zugehörigen Parameter sind mit dem Index „Einh“ gekennzeichnet.

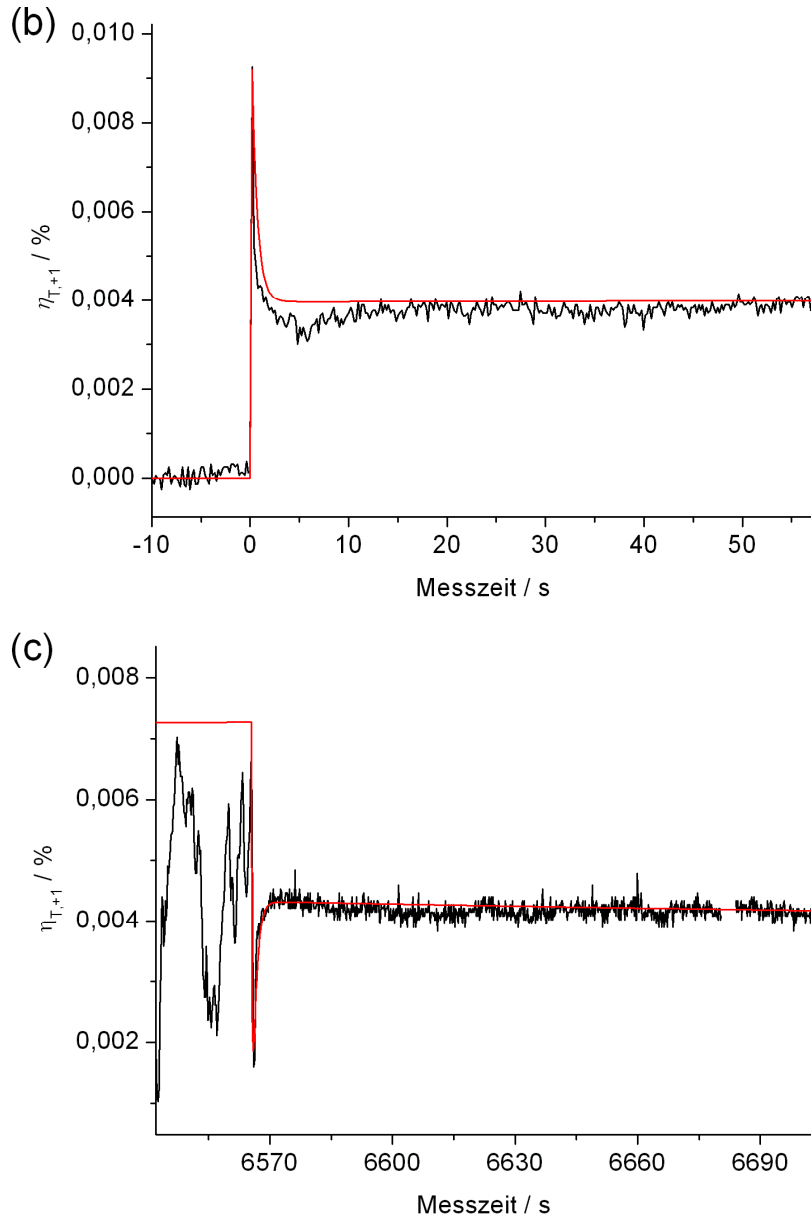


Abbildung 4.18: Beugungswirkungsgrad erster Ordnung $\eta_{T,+1}$ als Funktion der Zeit. Schwarz: Messwerte. Rot: Simulation. (b) Einschreibstart aus (a) mit höherer Auflösung. (c) Einschreibstopp aus (a) in höherer Auflösung.

Mit den Simulationsparametern

$$\begin{aligned}
 \Delta n_{\max} &= 3,2 \times 10^{-4}, \quad \Delta n_p = 2,1 \times 10^{-4}, \\
 \tau_{n,1} &= 0,005 \text{ s}, \quad \tau_{n,2} = 0,6 \text{ s}, \quad \tau_{n,3} = 0,2 \text{ s}, \\
 \Delta h_{\max} &= 1,5 \text{ nm}, \quad \Delta h_{\text{stat}} = 1 \text{ nm}, \quad \Delta_{\text{Einh}} = 0,08, \\
 \tau_{\text{Rec}} &= 20000 \text{ s}, \quad \tau_{\text{Entw}} = 0,9 \text{ s}, \quad \tau_{\text{Einh}} = 500 \text{ s}
 \end{aligned}
 \tag{4.6}$$

ergeben sich folgende Zeitverläufe für die Modulation des Brechungsindex- (Δn) und des Oberflächenreliefgitters (Δh):

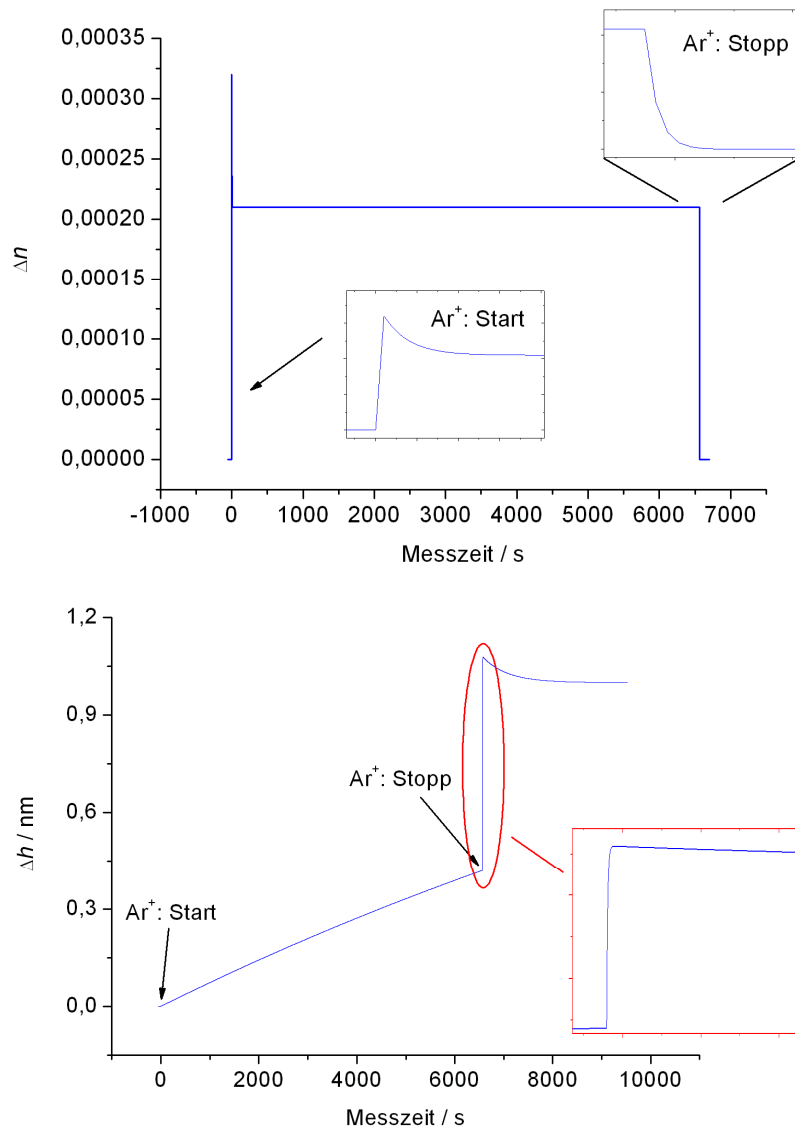


Abbildung 4.19: Modulation des Brechungsindexes (Δn , oben) und des Oberflächenreliefs (Δh , unten) als Funktionen der Zeit während und nach holographischer Beleuchtung.

Für Proben mit einer Konzentration von 2 wt % DR1 erhält man folgende Ergebnisse:

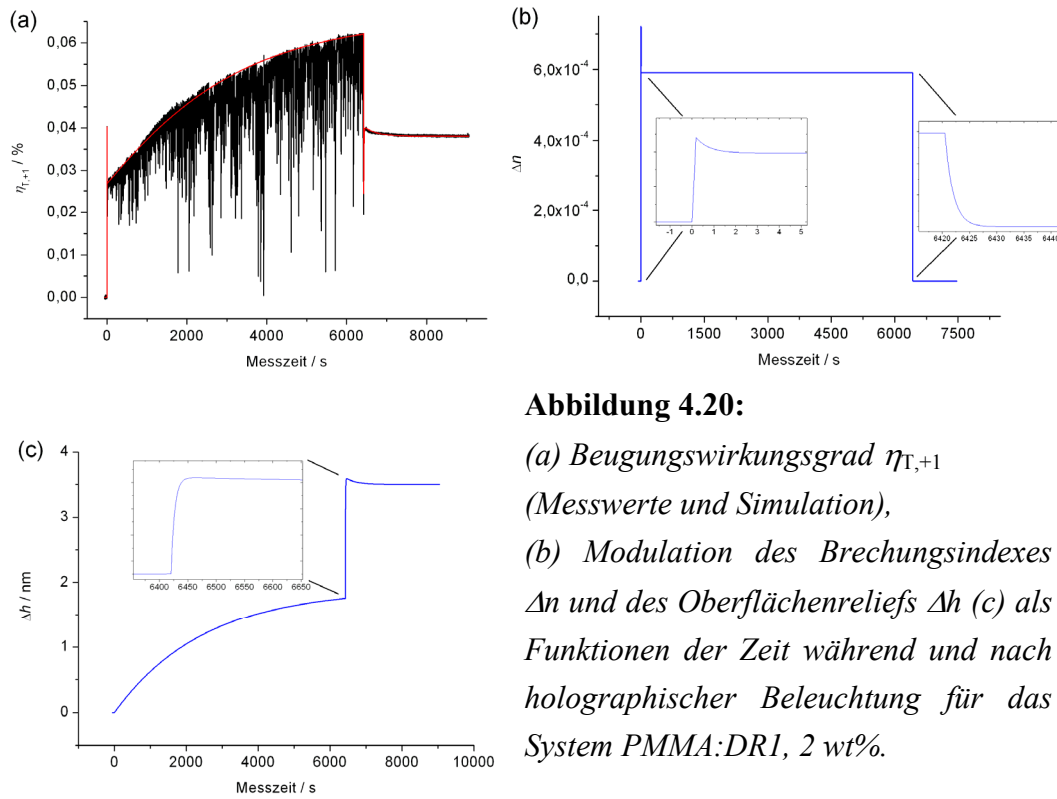


Abbildung 4.20:

(a) Beugungswirkungsgrad $\eta_{T,+1}$ (Messwerte und Simulation),
 (b) Modulation des Brechungsindex Δn und des Oberflächenreliefs Δh (c) als Funktionen der Zeit während und nach holographischer Beleuchtung für das System PMMA:DR1, 2 wt%.

Für Proben mit 3 wt % DR1 ergibt sich:

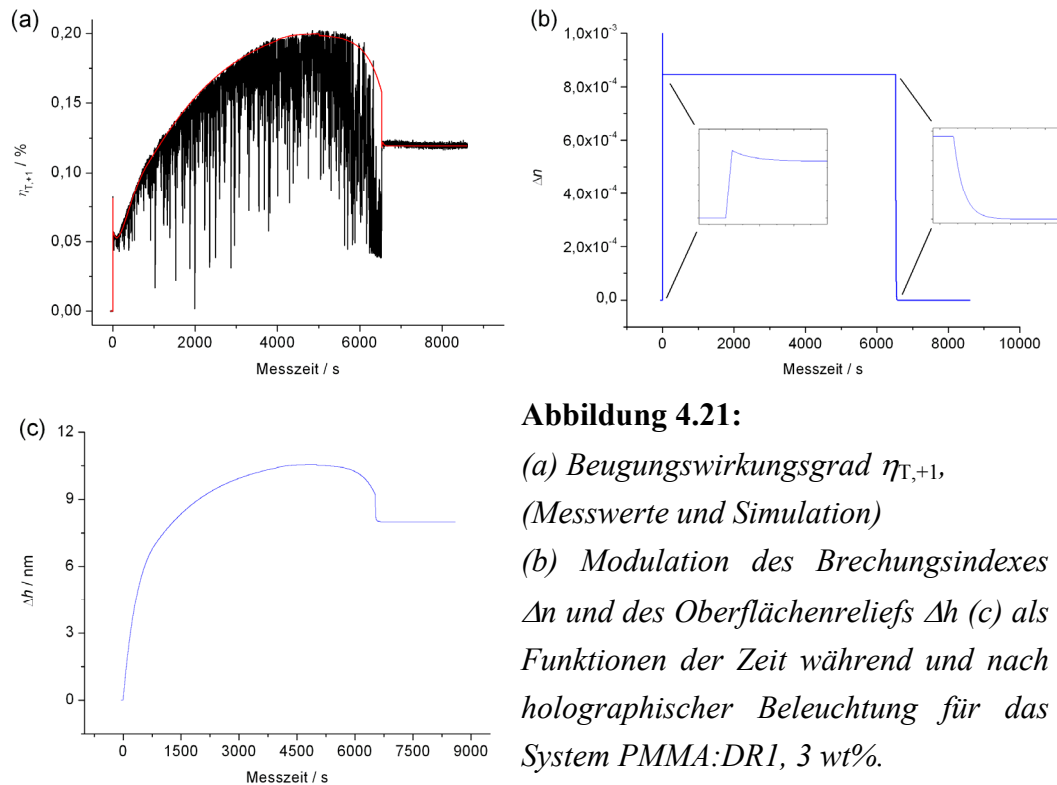


Abbildung 4.21:

(a) Beugungswirkungsgrad $\eta_{T,+1}$, (Messwerte und Simulation)
 (b) Modulation des Brechungsindex Δn und des Oberflächenreliefs Δh (c) als Funktionen der Zeit während und nach holographischer Beleuchtung für das System PMMA:DR1, 3 wt%.

4.1.3 Optisches Löschen photonischer Strukturen

Photonische Strukturen können durch homogene Bestrahlung gelöscht werden. Zu diesem Zweck wird ein Oberflächenreliefgitter in eine Probe eingeschrieben und dieses dann homogen mit dem in Kap. 3.7 vorgestellten Aufbau unter Ausblendung eines Ar^+ -Strahles beleuchtet. Die folgende Abbildung zeigt die Beugungseffizienz während des Einschreib- (oben) und des darauf folgenden Löschprozesses (unten):

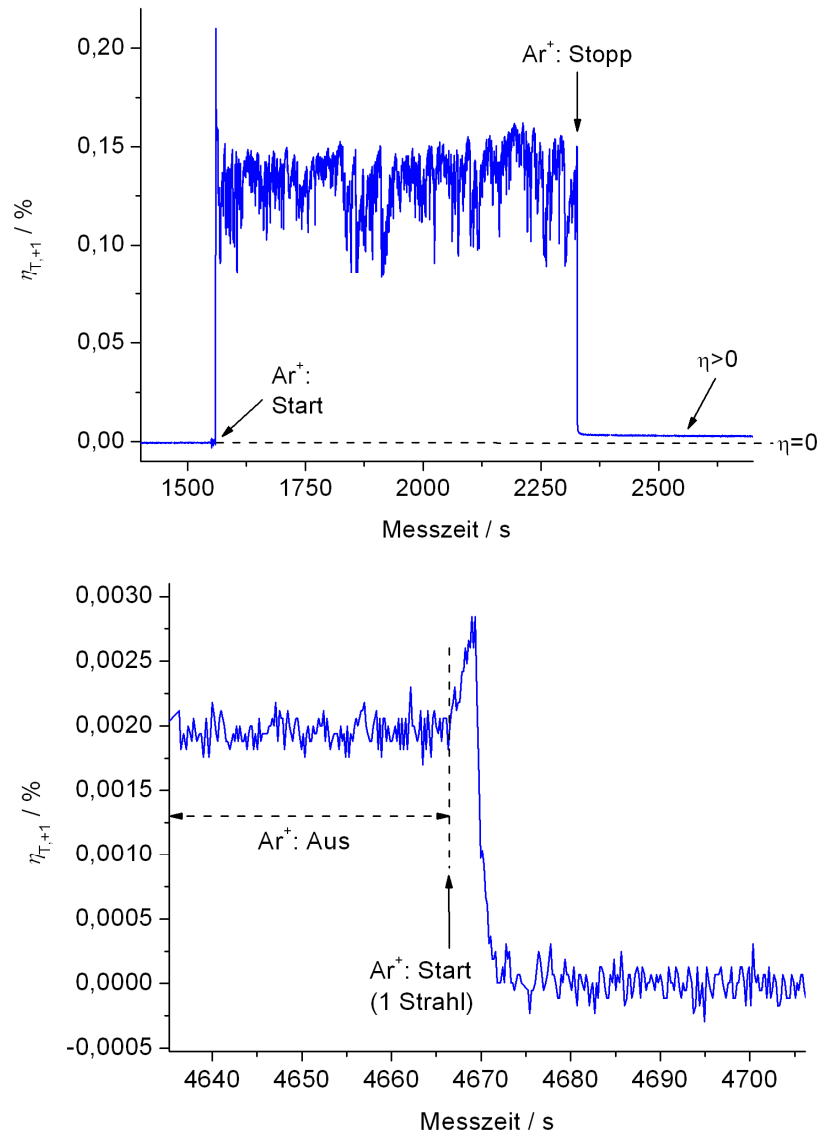


Abbildung 4.22: Oben: Einschreiben eines permanenten Oberflächenreliefgitters in ein System PMMA:DRI (4 wt%).

Unten: Löschen des Gitters durch homogene Bestrahlung.

4.2 Seitenkettenpolymere

4.2.1 Probenpräparation und Probencharakterisierung

Dieses Kapitel gliedert sich analog zum Kap. 4.1.1. Es beginnt mit der Vorstellung der chemischen Struktur der verwendeten Materialien und des Probenherstellungsverfahrens. Im Anschluss daran wird zur Charakterisierung der Filme auf deren optische Qualität, Absorptionsverhalten, Schichtdicke und Brechungsindex sowie deren innere Struktur eingegangen.

Probenpräparation

In diesem Kapitel werden die in der Gruppe von Prof. Y. Zhao an der Universität Sherbrooke (Kanada) synthetisierten Moleküle Poly-Ethylenoxid/Azobenzolmethacrylat (kurz: PEO₄₅-b-AZO₅₅) und Poly- Azobenzolmethacrylat (kurz: P-AZO) untersucht. PEO₄₅-b-AZO₅₅ ist ein Diblockcopolymer, bestehend aus aufeinander folgenden Sequenzen zweier verschiedener Polymere. Das erste Polymer setzt sich aus 45 Einheiten Ethylenoxid und das zweite aus 55 Einheiten Azobenzolmethacrylat zusammen [Zhao2005, Zhao2007]. P-AZO ist ein Homopolymer, bestehend aus der azobenzolhaltigen Einheit PEO₄₅-b-AZO₅₅. Die Strukturformeln sind der folgenden Abbildung zu entnehmen:

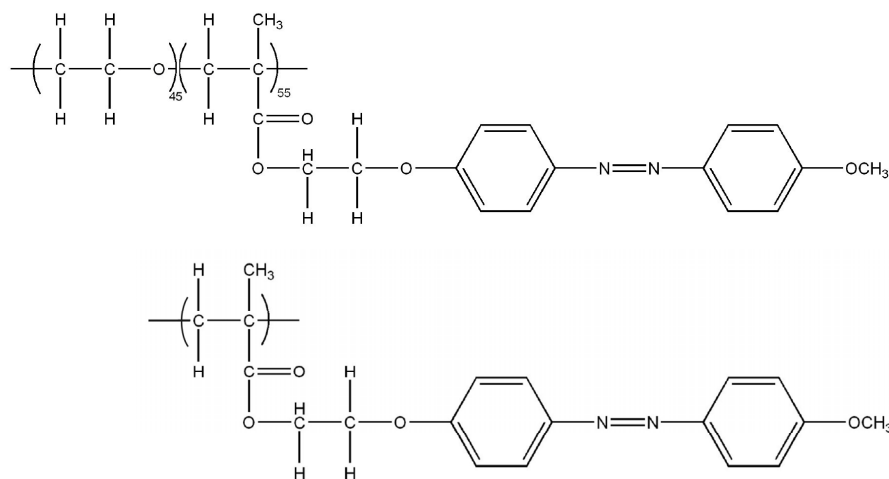


Abbildung 4.23: Strukturformel von PEO₄₅-b-AZO₅₅ (oben) und P-AZO (unten) [Zhao2007].

Zur Herstellung dünner Schichten auf Glas werden die Polymere in Trichlormethan gelöst. Die Konzentration liegt je nach erforderlicher Schichtdicke in der Größenordnung 3 mg/ml. Zunächst wird die Lösung für mindestens 30 Minuten unter anfänglicher Erwärmung auf 50 °C gerührt. Anschließend wird das Substrat (Objektträger der Firma

Menzel bzw. Marienfeld, Maße 7,5 cm × 2,5 cm × 0,1 cm) vollständig mit der Lösung benetzt. Zur Lösungsmittelabdampfung wird die Probe bei Raumtemperatur für mindestens einen Tag in einem geschlossenen, nicht evakuierten Exsikkator gelagert (gravitative Abscheidung) [Macko2007].

Optische Qualität

AFM-Untersuchungen der Oberfläche liegen mit Rauigkeiten um $\text{RMS} < 5 \text{ nm}$ sogar unterhalb von denen des verwendeten Substrates (s. Kap. 4.1.1). Damit ist eine hohe optische Qualität der Filme in Bezug auf ihre Oberflächenplanarität gegeben.

Absorptionsspektrum, Brechungsindex und Schichtdicke

Die Absorptionsspektren beider Materialsysteme zeigen pseudostilbenartiges Verhalten. Die UV- und Isomerisierungsbanden sind auseinander gezogen, so dass sie ineinander übergehen. Das Absorptionszentrum liegt bei $\lambda = 351 \text{ nm}$. Die für holographische Einschreibvorgänge benutzte Laserwellenlänge von $\lambda = 488 \text{ nm}$ liegt in der Flanke der $n\text{-}\pi^*$ - bzw. $\pi\text{-}\pi^*$ - Bande. Die Wellenlänge der Detektiereinheit liegt mit $\lambda = 633 \text{ nm}$ im absorptionsfreien Teil des Spektrums. m-Linien - Spektren der jeweiligen Schichtsysteme liefern den Brechungsindex und die Schichtdicke (Aufbau s. Kap. 3.1.3). Die Ergebnisse sind in der folgenden Abbildung gezeigt:

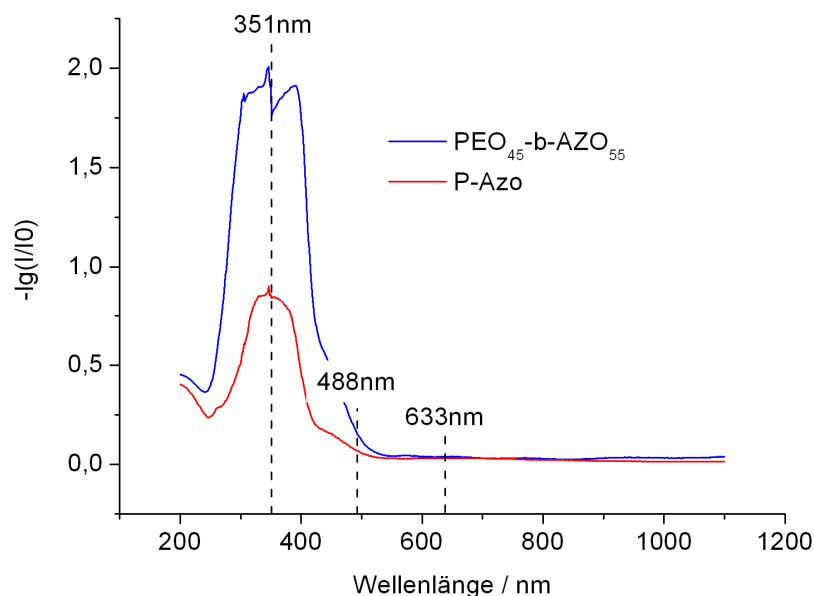


Abbildung 4.24a: Absorptionsspektren von Schichten aus $\text{PEO}_{45}\text{-b-AZO}_{55}$ und P-AZO auf Glas.

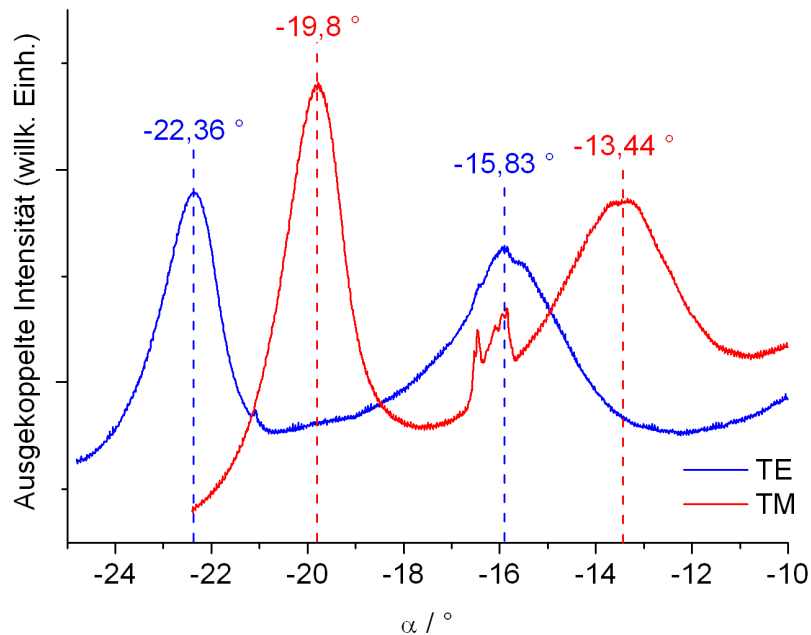


Abbildung 4.24b: *m*-Linien - Spektrum des $\text{PEO}_{45}\text{-b-AZO}_{55}$ - Schichtsystems mit den Filmparametern $n(\text{TE}) = 1,653$, $n(\text{TM}) = 1,634$, $d = 1,08 \mu\text{m}$.

Innere Struktur

Röntgenstrukturuntersuchungen zeigen Reflexe, eine genauere Untersuchung der Struktur ist jedoch nicht durchgeführt worden.

4.2.2 Optisch induzierte Änderungen des Brechungsindex und der Schichtdicke

Abb. 4.25 zeigt den Beugungswirkungsgrad η und die Temperaturänderung ΔT der Probenoberfläche für holographisch erzeugte Gitter in Schichten aus dem Seitenkettenpolymer $\text{PEO}_{45}\text{-b-AZO}_{55}$:

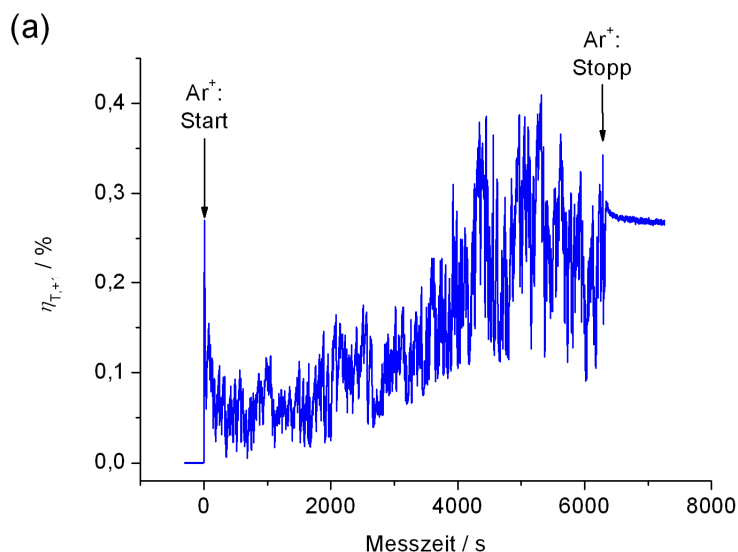


Abbildung 4.25a: *Beugungswirkungsgrad 1. Ordnung in Transmission als Funktion der Zeit für große Einschreibzeiten und -Intensitäten (Filmmaterial: $\text{PEO}_{45}\text{-b-AZO}_{55}$, Parameter: $I = 424 \text{ mW/cm}^2$ pro Strahl).*

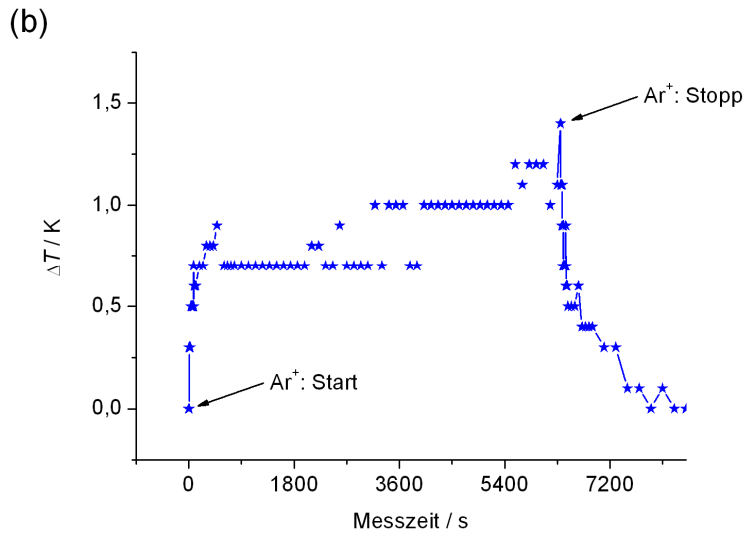


Abbildung 4.25b:

Temperaturänderung ΔT der Probenoberfläche während und nach dem Einschreiben gemäß (a).

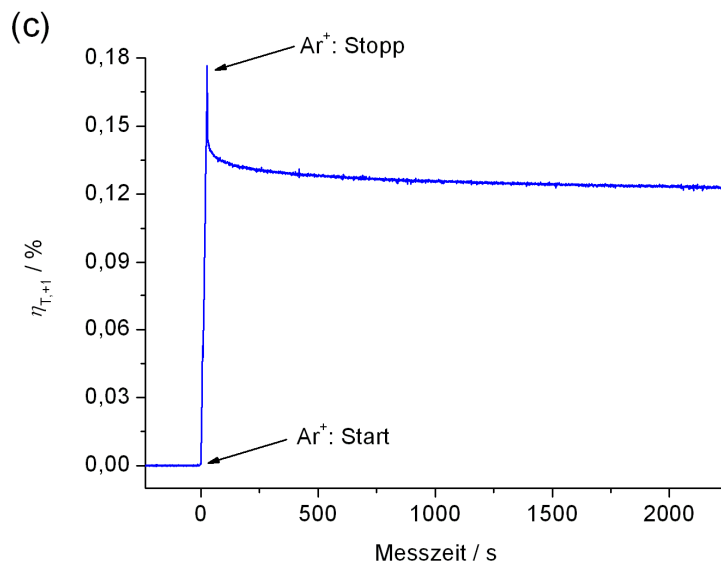


Abbildung 4.25c:

Beugungswirkungsgrad 1. Ordnung in Transmission als Funktion der Zeit für kleine Einschreibzeiten und -Intensitäten (Parameter: $I = 35,4 \text{ mW/cm}^2$ pro Strahl, Einschreibzeit $t_{\text{rec}} = 26 \text{ s}$).

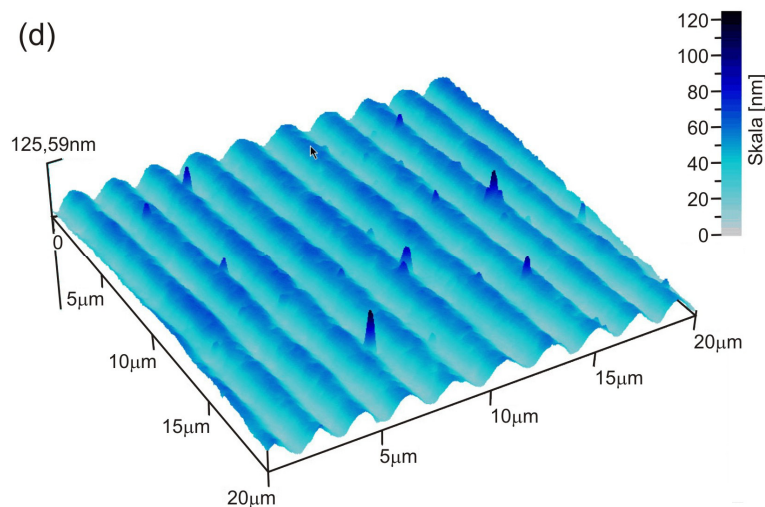


Abbildung 4.25d:

AFM-Bild der Oberfläche eines Gitters (Parameter: $t_{\text{rec}} = 6,5 \text{ s}$, Substrat: Poly-Ethylen - Kopierfolie).

Wie im Falle von Guest/Host-Systemen durchläuft η einen Anfangspeak und ein Minimum. Im weiteren Verlauf steigt η an, um nach Abschalten des holographischen Lichtmusters nach einer kurzen Entwicklungsphase auf einem konstanten Niveau zu verbleiben. Unterschiede ergeben sich für kleine Einschreibzeiten und niedrige Einschreibintensitäten. Im Falle von Guest/Host-Systemen verschwindet der Anteil des Oberflächenreliefs aus dem dualen Gitter und η fällt nach Abschaltung des Ar^+ -Lasers auf null ab. Für Seitenkettenpolymere relaxiert η nicht vollständig. Durch AFM-Messungen im Anschluss an den Einschreibprozess kann die Bildung eines Oberflächenreliefgitters nachgewiesen werden. Die Oberflächentemperaturen der Probe während holographischer Beleuchtung liegen deutlich unterhalb derer für Guest/Host-Polymere.

4.2.3 Optisches Löschen photonischer Strukturen

Analog zu den in Kap. 4.1 beschriebenen Guest/Host-Systemen lassen sich holographisch erzeugte Gitter in Seitenkettenpolymeren durch homogene Bestrahlung löschen. Die folgende Abbildung zeigt einen optischen Löschvorgang am Beispiel des Polymers $\text{PEO}_{45}\text{-b-AZO}_{55}$ (s. Abb. 4.26). P-AZO zeigt ein ähnliches Verhalten.

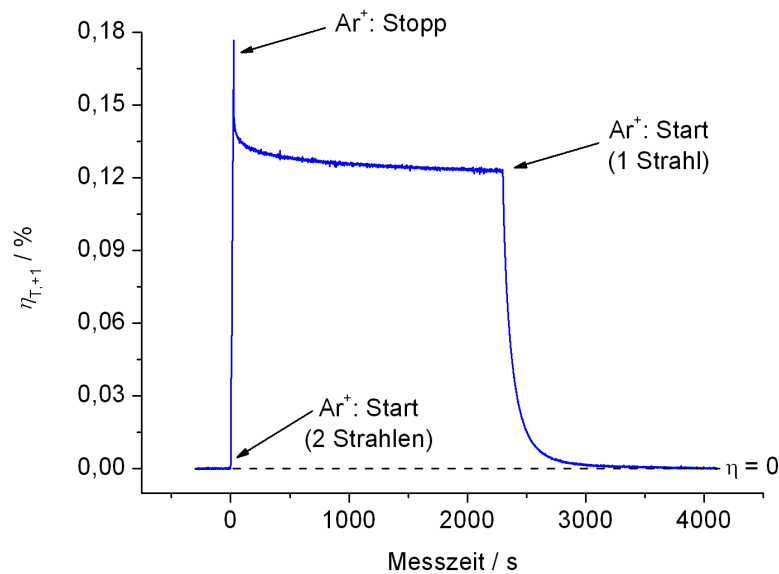


Abbildung 4.26: Löschen eines holographisch erzeugten Gitters im Seitenkettenpolymer $\text{PEO}_{45}\text{-b-AZO}_{55}$ (Parameter: $I = 35,4 \text{ mW/cm}^2$ pro Strahl).

4.3 Konzentrierte amorphe Schichten

4.3.1 Probenpräparation und Probencharakterisierung

Das Kapitel beginnt mit der Vorstellung der chemischen Struktur und des Probenherstellungsverfahrens. Im Anschluss daran wird zur Charakterisierung der Filme auf deren optische Qualität, Absorptionsverhalten, Schichtdicke und Brechungsindex sowie deren innere Struktur eingegangen.

Probenpräparation

Im Folgenden wird das von Dr. T. Fuhrmann et al. synthetisierte Molekül *N,N'*-bis(phenyl)-*N,N'*-bis((4-phenylazo)-phenyl)benzidine (kurz: AZOPD) untersucht [Fuhrmann1999]. Die Strukturformel von AZOPD ist der folgenden Abbildung zu entnehmen:

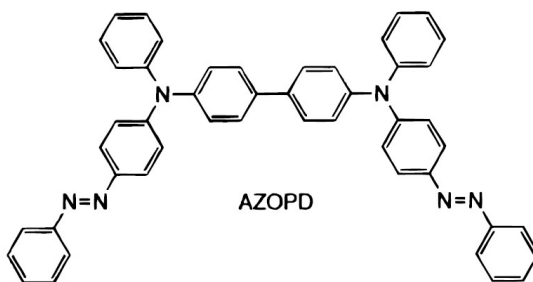


Abbildung 4.27: Strukturformel von AZOPD [Fuhrmann1999].

Dünne Schichten aus AZOPD auf Objektträgerglas werden durch Aufdampfen hergestellt (Parameter: Schichtdicken im Bereich 400-800 nm, Temperatur $T_{\text{evap}} = 270\text{ °C}$, Druck $P_{\text{evap}} = 8 \times 10^{-7}\text{ mbar}$, Rate $R_{\text{evap}} \leq 0,1\text{ nm/s}$).

Optische Qualität

Die Oberflächen von Filmen aus AZOPD haben eine sehr hohe optische Qualität, AFM-Aufnahmen zeigen Oberflächenrauigkeiten im Bereich $\text{RMS} = 3\text{ nm}$.

Absorptionsspektrum, Brechungsindex und Schichtdicke

AZOPD zeigt im Absorptionsspektrum pseudostilbenartiges Verhalten:

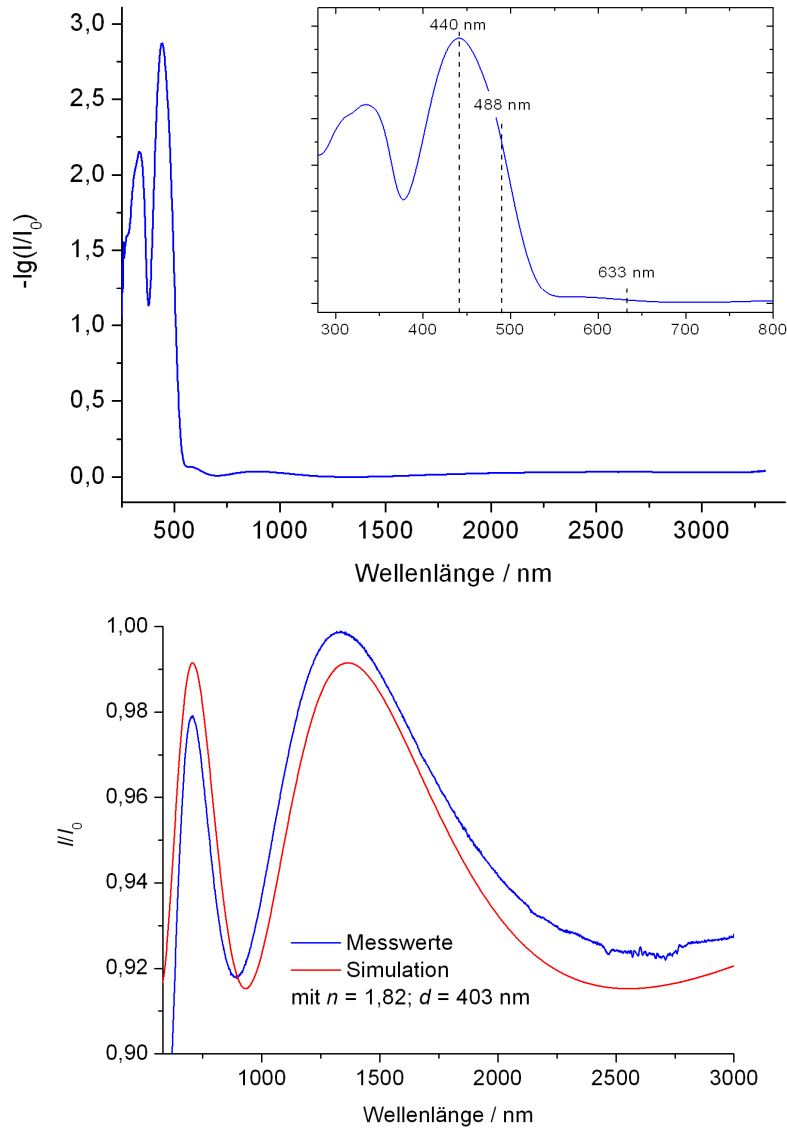


Abbildung 4.28: Oben: Absorptionsspektrum von AZOPD. Inset: Sichtbarer Bereich in höherer Auflösung. Unten: Bestimmung der Schichtdicke aus dem Absorptionsspektrum.

Das Maximum der $n-\pi^*$ - und $\pi-\pi^*$ -Banden liegt bei $\lambda_0 = 440$ nm. Analog zu den Guest/Host-Systemen ist die UV-Bande von der Isomerisierungsbande getrennt (vgl. Abb. 4.2). Die Laserwellenlängen liegen mit $\lambda_0 = 488$ nm in der Absorptionsflanke und mit $\lambda_0 = 633$ nm außerhalb des absorbierenden Bereichs (s. Abb. 4.28, oben). Eine Anpassung von Gl. 3.46 an die Messwerte im absorptionsfreien Teil des Spektrums liefert mit dem Brechungsindex $n_{\text{AZOPD}} = 1,82$ [Perschke2002] eine Schichtdicke von $d = 403$ nm (s. Abb. 4.28, unten).

Innere Struktur

Das Röntgenspektrum zeigt keine Peaks, die Annahme einer amorphen Molekül-anordnung wird somit nicht widerlegt.

4.3.2 Optisch induzierte Änderungen des Brechungsindex und der Schichtdicke

Abb. 4.29 zeigt den Beugungswirkungsgrad η und die Temperaturänderung ΔT der Probenoberfläche für holographisch erzeugte Gitter in Schichten aus AZOPD.

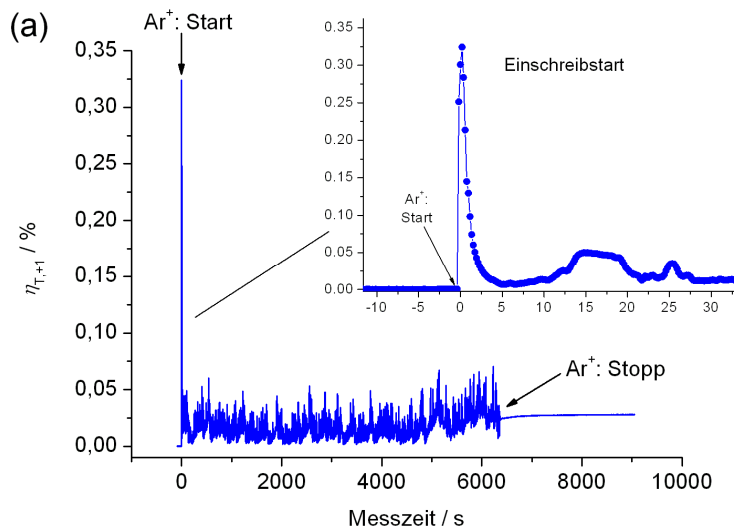


Abbildung 4.29a:
Beugungswirkungsgrad
1. Ordnung in Trans-
mission als Funktion der
Zeit für große Einschreib-
zeiten und -Intensitäten.

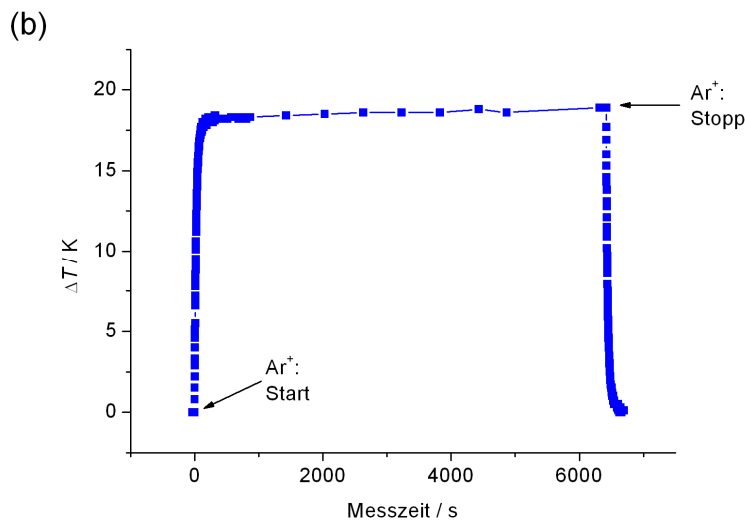


Abbildung 4.29b:
Temperaturänderung ΔT
der Probenoberfläche
während und nach dem
Einschreiben gemäß (a).

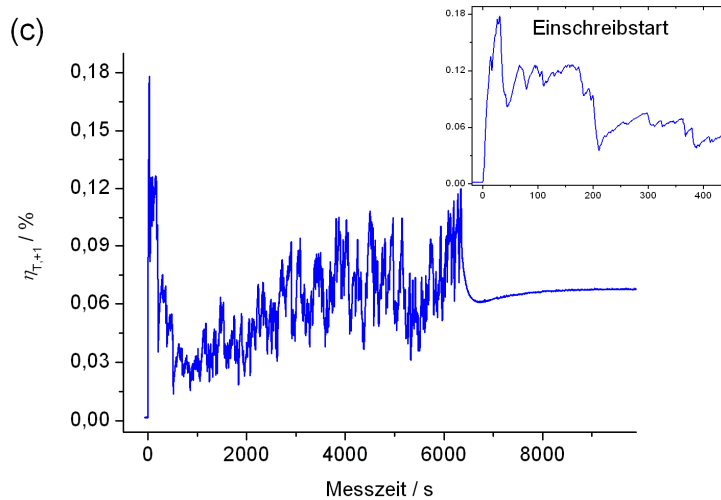


Abbildung 4.29c:
Beugungswirkungsgrad
1. Ordnung in Trans-
mission als Funktion der
Zeit für kleine Einschreib-
intensitäten (Parameter:
 $I = 2,8 \text{ mW/cm}^2$ pro
Strahl).

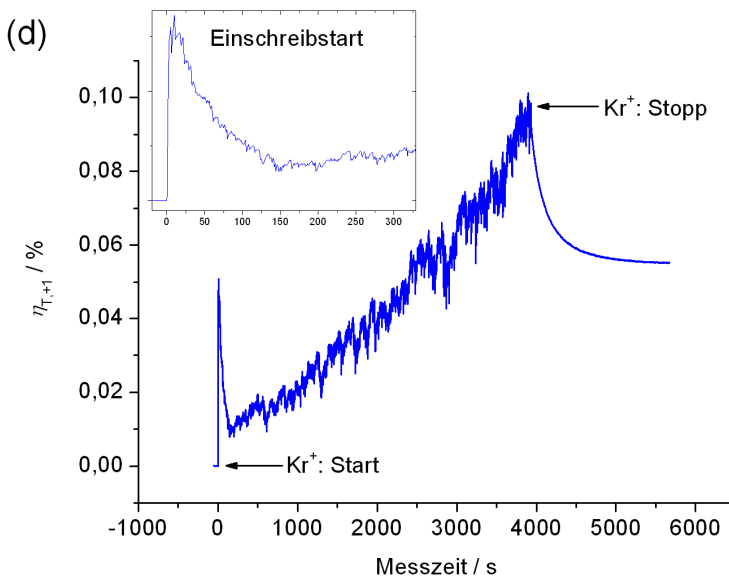


Abbildung 4.29d:
Beugungswirkungsgrad
1. Ordnung in Trans-
mission als Funktion der
Zeit. (Parameter:
Probendicke $d = 590 \text{ nm}$,
Einschreibeinheit:
 $\Lambda = 2,9 \mu\text{m}$, $\lambda_0 = 413 \text{ nm}$
(Krypton Laser),
 $I = 9,4 \text{ mW/cm}^2$ pro
Strahl, detektierende
Einheit: $\alpha = 6,5^\circ$).

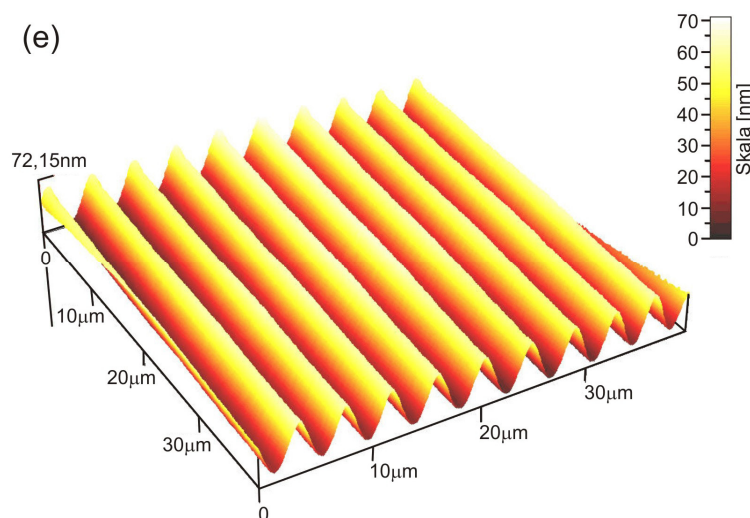


Abbildung 4.29: (e) AFM-
Bild der Oberfläche eines
Gitters (Parameter der
Einschreibeinheit:
 $\Lambda = 4,3 \mu\text{m}$, $\lambda_0 = 413 \text{ nm}$,
 $t_{\text{rec}} = 65 \text{ min}$,
Polarisation: p ,
 $I = 9,4 \text{ mW/cm}^2$ pro
Strahl,
Modulationstiefe: 51 nm
[Reinke2004]).

Wie im Falle von Guest/Host-Systemen und Seitenkettenpolymeren durchläuft die Beugungseffizienz einen Anfangspeak und ein Minimum. Im weiteren Verlauf steigt η an, nach Abschalten des holographischen Lichtmusters verbleibt η nach einer kurzen Entwicklungsphase auf einem konstanten Niveau. Analog zu den Messungen an Seitenkettenpolymeren relaxiert η auch im Falle kleiner Einschreibzeiten und geringen Einschreibintensitäten nicht. AFM-Messungen im Anschluss an den Einschreibprozess zeigen in allen Fällen die Bildung eines Oberflächenreliefgitters. Die Oberflächentemperaturen liegen mit $\Delta T \leq 18,5$ K im Bereich der Messwerte für Guest/Host-Polymere höherer Konzentrationen um 3-4 wt% (vgl. Abb. 4.3).

4.3.3 Optisches Löschen photonischer Strukturen

Analog zu den in dieser Arbeit betrachteten Guest/Host-Systemen und Seitenkettenpolymeren verläuft auch das optische Löschen von photonischen Gitterstrukturen in AZOPD durch homogene Bestrahlung (s. Abb. 4.30).

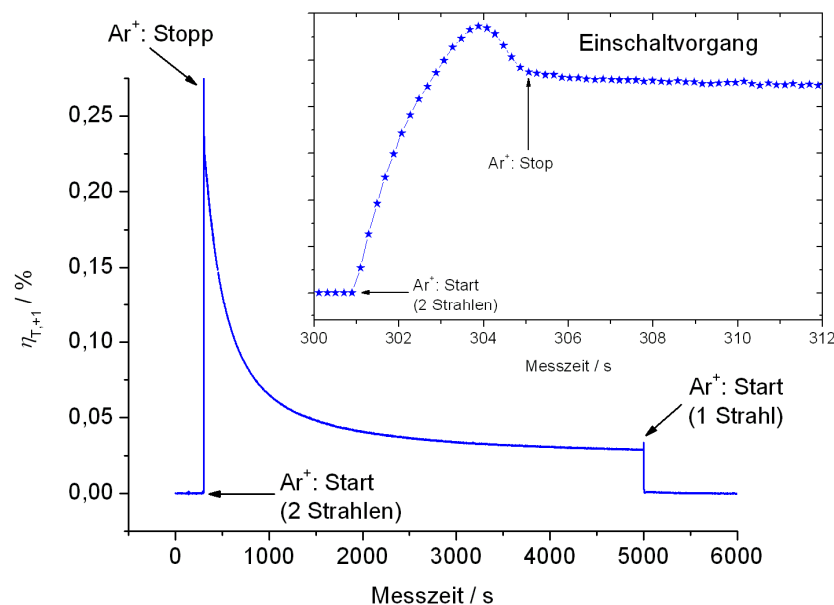


Abbildung 4.30a: Löschvorgang eines Gitters in AZOPD (Einschreibleistung: $I = 35,4 \text{ mW/cm}^2$ pro Strahl).

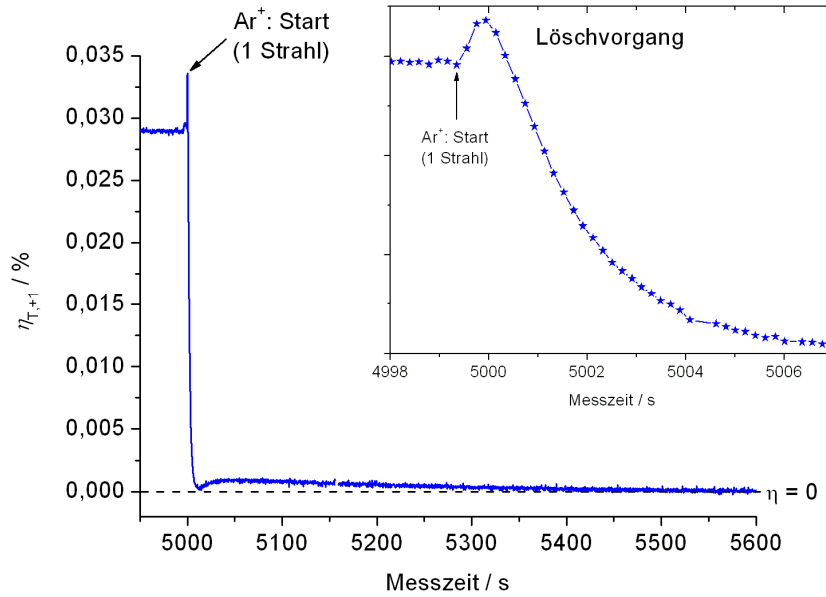


Abbildung 4.30b: Löschvorgang in höherer Auflösung (Löschleistung: $I = 106,2 \text{ mW/cm}^2$).

4.4 Konzentrierte polykristalline Schichten

4.4.1 Probenpräparation und Probencharakterisierung

Dieser Teil beginnt mit einer Vorstellung der chemischen Struktur der verwendeten Materialien und des Probenherstellungsverfahrens. Darauf folgt ein kurzer Abschnitt über die Kontrolle der Unversehrtheit des Moleküls nach dem Herstellungsprozess. Im Anschluss daran wird in (1) das Probenherstellungsverfahren genauer erläutert (Einfluss der Oberflächenpolarität der Substrate) und in (2) auf die Filmcharakterisierung eingegangen (Probencharakterisierung).

Probenpräparation

Die Strukturformeln der in diesem Kapitel verwendeten Azofarbstoffe DR1, Dispers Rot 19 (DR19), Dispers Orange 25 (DO25) und DHANA sind der folgenden Abbildung zu entnehmen:

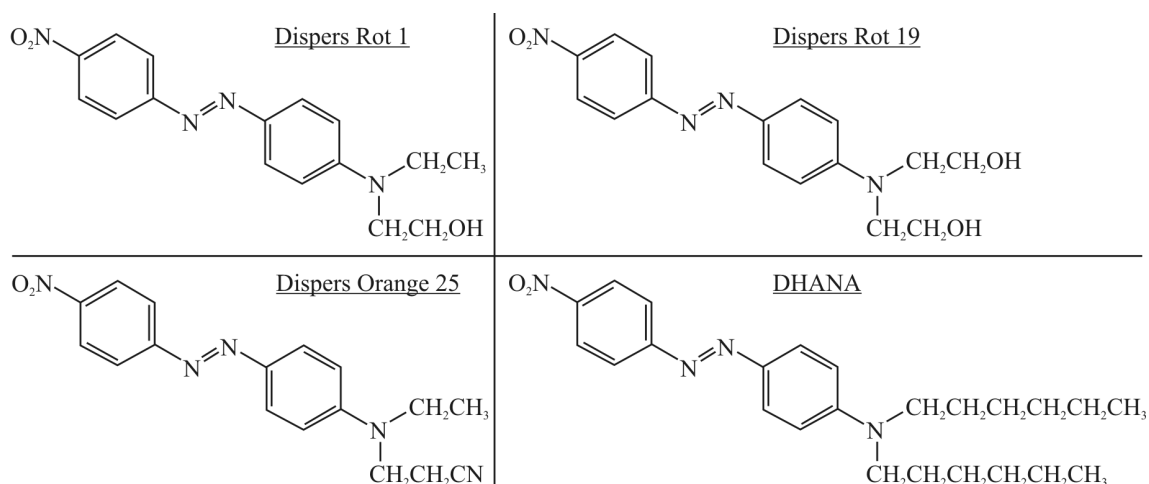


Abbildung 4.31: Strukturformeln der Azofarbstoffe Dispers Rot 1 (DR1), Dispers Rot 19 (DR19), Dispers Orange 25 (DO25) [SigmaAldrich] und DHANA [Merck].

Während die ersten drei Moleküle kommerziell bei Sigma-Aldrich erhältlich sind, wurde DHANA im Rahmen eines Projektes in der Firma Merck synthetisiert. Dünne Schichten auf Glassubstraten werden durch Aufdampfen aus der Gasphase hergestellt. Die folgende Tabelle zeigt typische Aufdampfparameter:

| Azofarbstoff | Druck [10 ⁻⁶ mbar] | Temperatur [°C] | Rate [nm/s] | Schichtdicke [nm] |
|--------------|----------------------------------|--------------------|----------------|----------------------|
| DR1 | ≤ 2 | 160 - 162 | 1,4 - 3,5 | 600 |
| DR19 | 3,6 | 198 | 2,3 - 2,6 | 600 |
| DO25 | 5 | 168 | 1,7 - 1,8 | 200 |
| DHANA | 3,9 | 170 | 0,1 - 0,5 | 170 |

Tabelle 4.3: Aufdampfparameter für die Azofarbstoffe DR1, DR19, DO25 und DHANA.

Kontrolle der Unversehrtheit des Moleküls nach dem Herstellungsprozess

Nach dem Aufdampfprozess mit dem in Kap. 3.3 vorgestellten Aufbau werden DSC-Spektren von DR1-Proben aufgenommen und mit denen des pulverförmigen Ausgangsmaterials verglichen. Hierfür werden passgerechte Deckgläschen als Substrate verwendet, damit das Massenverhältnis DR1 / Substrat nicht zu geringe Werte annimmt. Um eine gute Wärmeleitfähigkeit zu gewährleisten werden die Proben im Tiegel übereinander gestapelt. Als Referenz dient ein leerer Probentiegel.

Die Ergebnisse des ersten Heizvorgangs sind in der folgenden Abbildung dargestellt:

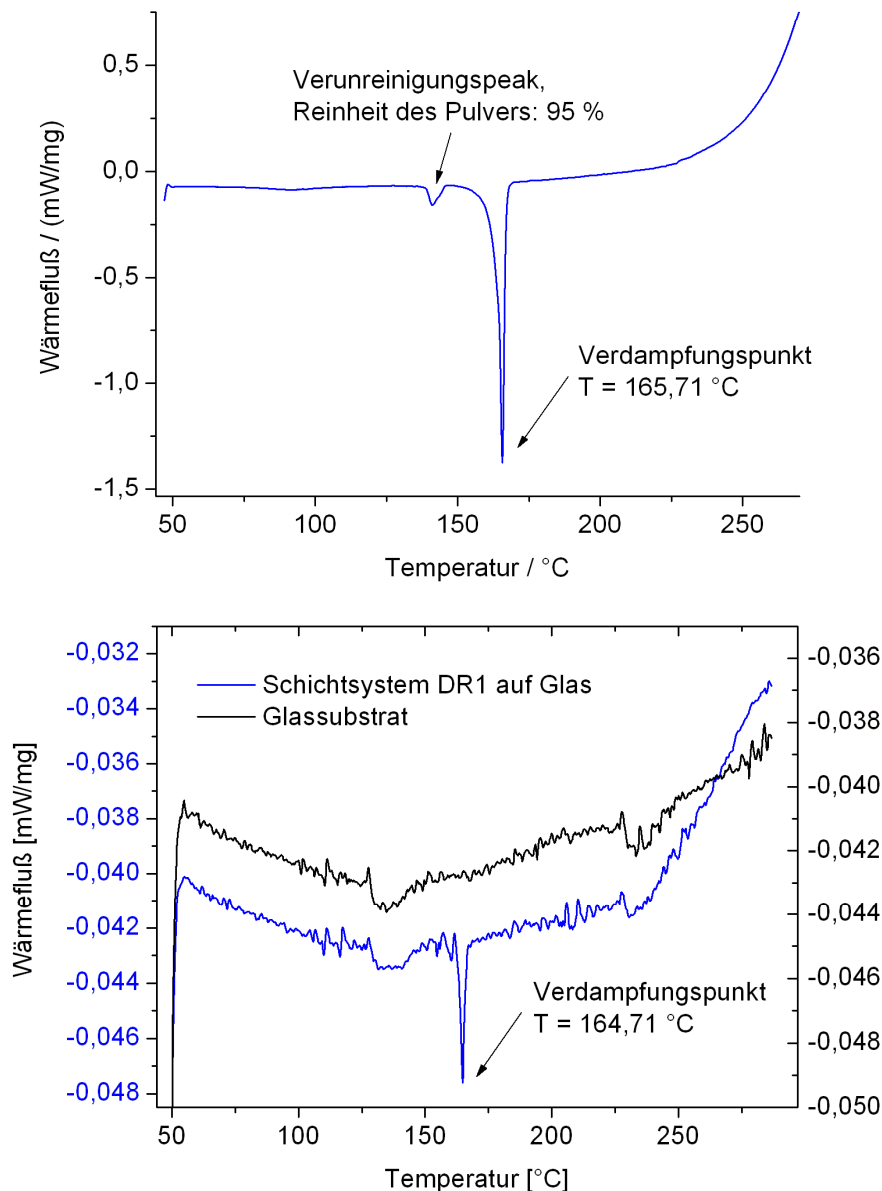


Abbildung 4.32: DSC-Spektren für DR1 in Pulverform (oben) und als 600 nm Schicht auf Glas (unten) für den Heizprozess von 47 °C auf 287 °C. Das Spektrum des Glassubstrates dient als Vergleich.

Der Verdampfungspunkt von DR1 ist in beiden Spektren klar zu erkennen, unterscheidet sich jedoch um 1 °C. Im Falle des Schichtsystems ist die Masse von DR1 im Vergleich zur Masse des Glases sehr gering. Daher ist das Spektrum des Glassubstrates im Spektrum des Schichtsystems enthalten (s. Abb. 4.32, unten). Das Spektrum für den darauf folgenden Abkühlungsprozess unterscheidet sich im Falle des Pulvers kaum von dem eines leeren Probeniegels bzw. im Falle einer Schicht auf Glas kaum von dem des reinen Glassubstrates (ohne Abbildung). Man kann daher davon ausgehen, dass ein Großteil des Materials aus den Tiegeln verdampft ist.

(1) Einfluss der Oberflächenpolarität des Substrates auf die Schichteigenschaften

Um homogene Schichten zu erhalten, müssen die Oberflächen der Glassubstrate eine homogene Oberflächenpolarität aufweisen. Im Folgenden werden vier verschiedene Methoden aufgeführt, um die nach der Auslieferung unpolaren Glasobjektträger vor dem Aufdampfprozess in Bezug auf ihre Polarität zu strukturieren. Dabei wird neben dem Experiment ein Photo der Probe nach dem Aufdampfprozess gezeigt. Sämtliche Schichten bestehen aus DR1.

(i) Kontaktreibungsmethode

Mit einem leeren Filzschreiber (s. Abb. 4.33, links unten) werden die Buchstaben "OFM" auf einen unbehandelten Objektträger geschrieben (OFM = Organische Funk-tionsmaterialien). Beim Reibungsvorgang kommt es zu einem großflächigen Kontakt zwischen Objektträgeroberfläche und Filzspitze, so dass Elektronen vom Element mit der niedrigeren Elektronenaffinität (EA) zum Element mit der höheren EA übertreten. Die Substratoberfläche wird dadurch elektrostatisch geladen. Polare Flächen mit größeren Flächeninhalten werden durch Reiben mit einem Pinsel hergestellt (s. Abb. 4.33, rechts unten). In beiden Fällen ist das Ladungsvorzeichen positiv, da Glas in der triboelektrischen Reihe näher am positiven Ende steht als Filz/Wolle (Filzschreiber) bzw. häufig verwendete Polymere wie Polyethylen (Pinsel) [WikipediaWWW, SiliconfarWWW].

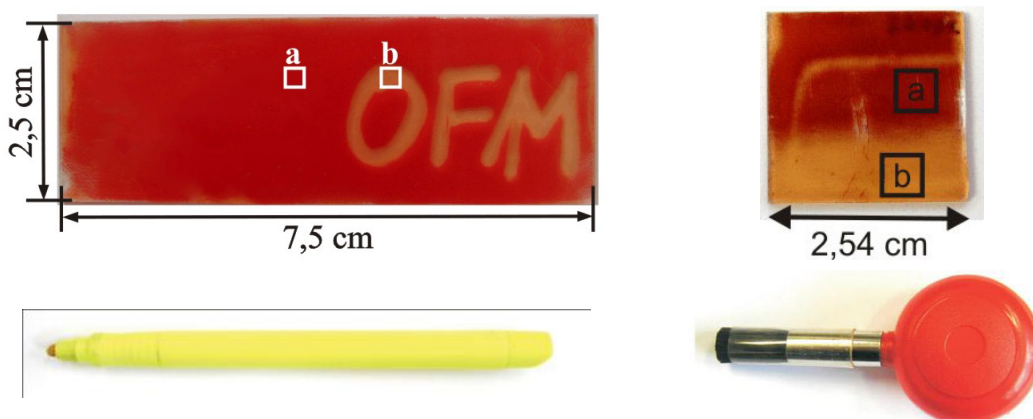


Abbildung 4.33: Oben: Photos der Proben nach dem Aufdampfprozess, links: Buchstabenprobe, rechts: Streifenprobe. In geladenen Bereichen entstehen transparente (Rechteck b), in neutralen Bereichen dunkelrote Schichten (Rechteck a) [Verpoort2006]. Unten: Photo des zur Strukturierung verwendeten Filzschreibers bzw. Pinsels.

Ein Photo der Proben nach dem Aufdampfprozess zeigt in geladenen Bereichen transparente Schichten (s. Abb. 4.33, Rechteck b), in neutralen Bereichen entsteht ein dunkelroter Farbeindruck (s. Abb. 4.33, Rechteck a).

(ii) Ionenstrahlschreiben

Abb. 4.34a zeigt den verwendeten Aufbau. Eine Koronanadel wird vor der Probe positioniert. Sie besteht aus einem Kupferdraht ($\phi = 180 \mu\text{m}$), dessen Spitze durch Abkneifen des Drahtes mit einem Seitenschneider hergestellt wird.

Im Falle eines spannungslosen Schleifkontaktes kommt es zum Ladungsübertritt zwischen Spitze und Objektträgeroberfläche. Allerdings ist die Kontaktfläche so klein, dass nur eine geringe Ladungsmenge übertragen wird und nach dem Aufdampfen kein Farbkontrast entsteht (s. Abb. 4.34b, Rechteck 1). Nach Anlegen einer Spannung von $U = 7 \text{ kV}$ entstehen an der Spitze des Kupferdrahtes Ionen, die auf der Glasoberfläche adsorbieren. Nach dem Aufdampfen ist die Spur der Koronanadel im hellen Bereich zu erkennen. Verweilt die Nadel auf der Probe, so vergrößert sich der mit Ionen besetzte Bereich auf der Probenoberfläche (s. Abb. 4.34b, Rechteck 2).

Im Falle der kontaktlosen Anwendung der Korona wird der Draht in einem Abstand von $\Delta = 1 \text{ cm}$ an der Probenoberfläche vorbeigeführt. Die an der Spitze entstehenden Ionen werden zur Probe hin beschleunigt und adsorbieren. An mit Ionen besetzten Flächen entstehen transparente Schichten (s. Abb. 4.34c). Die Nadel startet dabei auf der rechten Seite der Probe direkt über dem Metallzylinder. Bei Anlegen einer Spannung von $U = 7 \text{ kV}$ wird ein Funkenüberschlag initiiert (Region 1 in Abb. 4.34c). Dieser reißt am Punkt 2 der Abbildung ab. In Region 3 kann von einem konstanten Ionenstrom zwischen Spitze und Probe ausgegangen werden. An Punkt 4 verweilt die Nadel für 10 s, bis die Spannung abgeschaltet wird.

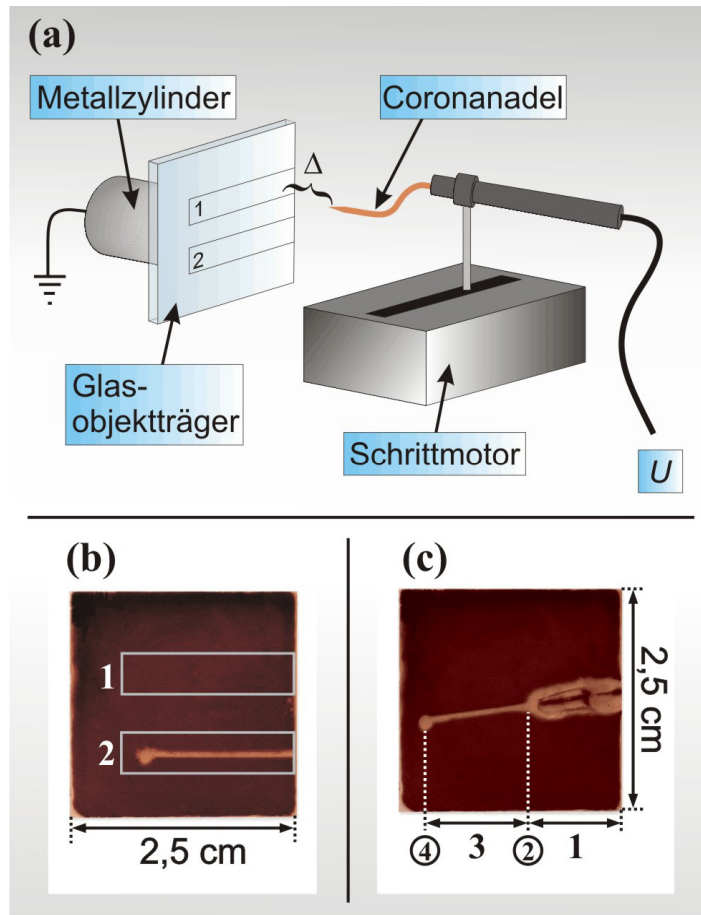


Abbildung 4.34: Zum Prinzip der Entladungsmethode. (a) Versuchsaufbau. (b,c) Photos verschiedener Proben nach dem Aufdampfprozess (Versuchsparameter: (b) Rechteck 1: $\Delta = 0$, $U = 0$, Rechteck 2: $\Delta = 0$, $U = 7 \text{ kV}$. (c) $\Delta = 1 \text{ cm}$, $U = 7 \text{ kV}$. 1: Überschlagsregion, 2: Funkenabrissspunkt, 3: Region mit konstantem Ionenstrom, 4: Punkt, an dem die Koronanadel für 10 s ruht [Verpoort2006]).

In allen Fällen entstehen an mit positiven Ionen behafteten und damit polaren Stellen nach dem Aufdampfprozess transparente Bereiche, auf elektrisch neutralen Bereichen erscheint die DR1-Schicht dunkelrot (s. Abb. 4.34b, Rechteck 2 und 4.34c).

(iii) Elektronenstrahlschreiben

Ein unbehandelter Glasobjektträger wird in ein Rasterelektronenmikroskop eingesetzt und durch eine Maske mit der Gitterkonstanten von $\Lambda = 10 \mu\text{m}$ abgerastert (s. Abb. 4.35a). In bestrahlten Bereichen adsorbieren Elektronen auf die Oberfläche.

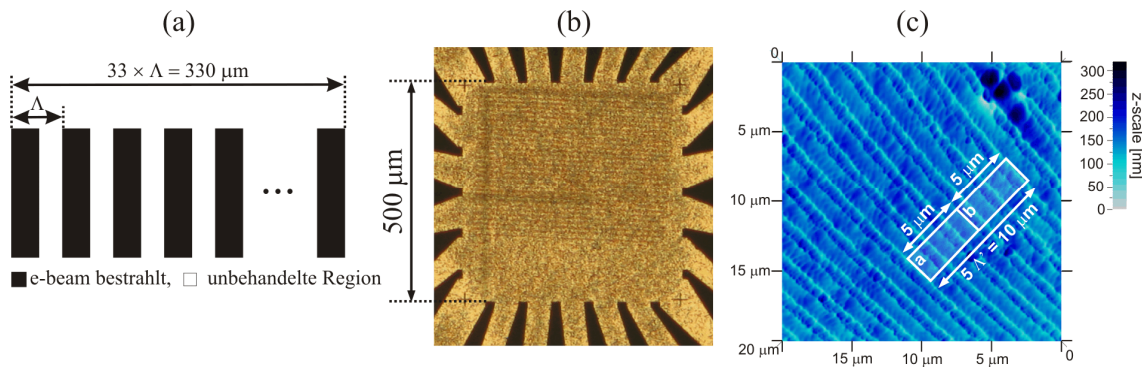


Abbildung 4.35: Zum Prinzip des Elektronenstrahlschreibens.

(a) Maske. (b) Bild unter einem Lichtmikroskop. (c) AFM-Bild der Oberfläche (Aufsicht) [Verpoort2006].

Nach dem Aufdampfen einer DR1-Schicht (Dicke 600 nm) auf das so behandelte Substrat kann im Beugungsexperiment sowie bei der Betrachtung unter einem Lichtmikroskop ein optisches Gitter mit einer Gitterkonstante $\Lambda = 10 \mu\text{m}$ nachgewiesen werden (s. Abb. 4.35b). Ein AFM-Bild der Oberfläche zeigt eine periodische Struktur mit der Gitterkonstanten $\Lambda' = 2 \mu\text{m}$, aus der aber kein Reflex zum Beugungsbild hervorgeht (s. Abb. 4.35c).

(iv) UV – Bestrahlungsmethode

Vom Standpunkt der Anwendung aus besitzt die Strukturierung durch Oberflächenladungen mit der Beschränkung auf isolierende Substrate einen entscheidenden Nachteil. Die Frage ist, ob man durch optische Methoden auch leitfähige Oberflächen strukturieren kann. Zur Klärung werden transparente Substrate aus mit Indium-Zinn-Oxid (ITO) beschichtetem Glas untersucht (Itoglas, ITO-Dicke 100 nm). In einem ersten Experiment wird das Substrat durch eine Textmaske (Zelluloseazetat, Dicke 1 mm) mit der $\lambda_0 = 248 \text{ nm}$ -Linie einer Quecksilberdampfampe beleuchtet (s. Abb. 4.36, oben, Maske 1). Dabei werden äußere Elektronen aus dem Festkörper herausgeschlagen (Photoeffekt) und es entsteht eine positiv geladene Oberfläche.

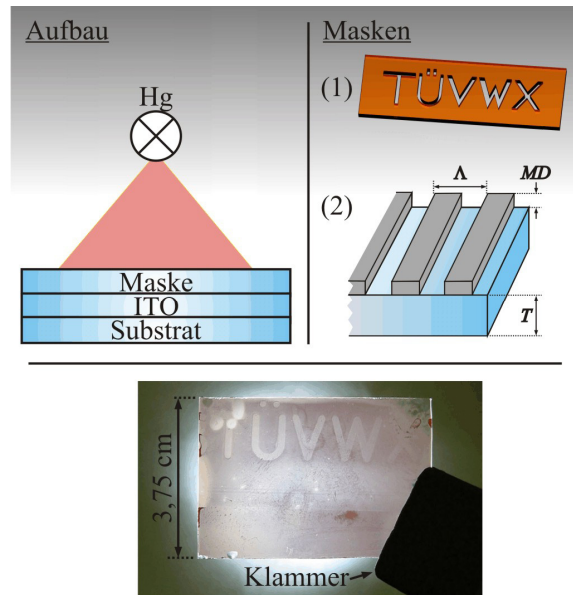


Abbildung 4.36: Zum Prinzip der UV-Methode zur Polarisierung von leitfähigen Substraten. Oben: Versuchsaufbau und verwendete Masken. Unten: Photo der Probe nach dem Aufdampfprozess, Verwendung von Maske (1) zur Vorstrukturierung [Verpoort2006].

Nach Aufdampfen einer Schicht aus 600 nm DR1 bilden sich im Buchstabenbereich transparente Zonen, in der Umgebung erscheint die Probe dunkelrot (s. Abb. 4.36, unten).

In einem weiteren Experiment wird ein unbehandeltes Substrat durch ein Gitter (parallele Metallstreifen auf einem Glassubstrat, $\Lambda = 10 \mu\text{m}$, Firma Spindler & Hoyer) mit einem Photolack-Illuminator ($\lambda_0 \geq 330 \text{ nm}$) bestrahlt. Nach Aufdampfen kann ein optisches Gitter mit $\Lambda = 10 \mu\text{m}$ sowohl unter dem Lichtmikroskop als auch in einem Beugungsexperiment nachgewiesen werden (ohne Abbildung).

(2) Probencharakterisierung

Im Folgenden werden Proben untersucht, deren Oberfläche durch Reiben mit einem Pinsel vor dem Aufdampfprozess vorstrukturiert wird, so dass das Substrat eine transparente und eine dunkelrote Schicht besitzt. Ein Photo einer typischen Probe nach dem Aufdampfen von 600 nm DR1 ist in der Abb. 4.33, rechts, zu sehen („Streifenprobe“). Sämtliche Messungen werden in beiden Bereichen durchgeführt. Zunächst wird auf das Absorptionsverhalten der Schichten eingegangen. Darauf folgt eine Betrachtung der inneren Struktur. Im Anschluss daran wird auf die optische Qualität, die Schichtdicke und den Brechungsindex der Schichten eingegangen. Hier gewinnt man zusätzliche Informationen über die Dichte des DR1-Feststoffes.

Absorptionsverhalten

Die Absorptionsspektren zeigen große Unterschiede in dunkelroten und transparenten Bereichen (s. Abb. 4.37).

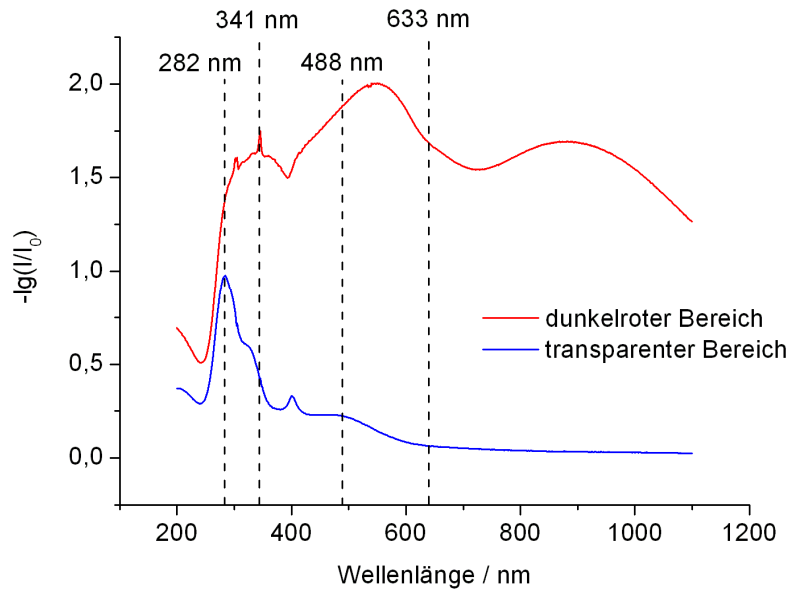


Abbildung 4.37: Absorptionsspektren von DR1 in transparenten und dunkelroten Bereichen.

Für transparente Bereiche können in Übereinstimmung mit den PMMA:DR1 - Guest/Host-Systemen die UV- und Isomerisierungsbanden getrennt werden (vgl. Abb. 4.2). Die Banden der $n-\pi^*$ - und $\pi-\pi^*$ - Übergänge sind auseinander gezogen, ab einer Wellenlänge von $\lambda \approx 633$ nm absorbiert die Schicht nur schwach. Für kurze Wellenlängen ähnelt das Spektrum in dunkelroten Bereichen dem der Seitenkettenpolymere (vgl. Abb. 4.24). Die Absorptionsbanden können nicht voneinander getrennt werden. Im Gegensatz dazu ergeben sich für größere Wellenlängen hohe Werte für die Extinktion.

Innere Struktur

Im Folgenden werden die Messergebnisse der winkelabhängigen Absorptionsspektroskopie und der Röntgenstrukturuntersuchungen vorgestellt.

Winkelabhängige Absorptionsspektroskopie

Der Farbeindruck der Schichten auf elektrostatisch nicht vorbehandelten Substraten unabhängig vom Betrachtungswinkel deutet darauf hin, dass in diesen Bereichen keine Vorzugsrichtung der Moleküle vorhanden ist (analog zu den PMMA:DR1 -

Guest/Host-Polymeren, in denen das DR1-Moleküle statistisch orientiert ist). Nur im absorptionsfreien Wellenlängenbereich wird weißes Licht reflektiert (s. Abb. 4.2 und 4.37). Die überraschend niedrigen Extinktionswerte für Wellenlängen um 380-500 nm im Absorptionsspektrum transparenter Schichten und der damit verbundene blassrote Farbeindruck lassen sich mit einer Vorzugsrichtung der Moleküle in der Schicht erklären.

Mit dem in Kap. 3.6 beschriebenen Aufbau wird winkelabhängig der Absorptionskoeffizient α im Absorptionsbereich für $\lambda_0 = 450$ nm gemessen. Leider ist die Messmethode auf transparente Bereiche beschränkt, da dunkelrote Bereiche im gesamten Wellenlängenspektrum der vorhandenen Lichtquellen streuen oder absorbieren (s. Abb. 4.37). Das Messergebnis ist der folgenden Abbildung zu entnehmen:

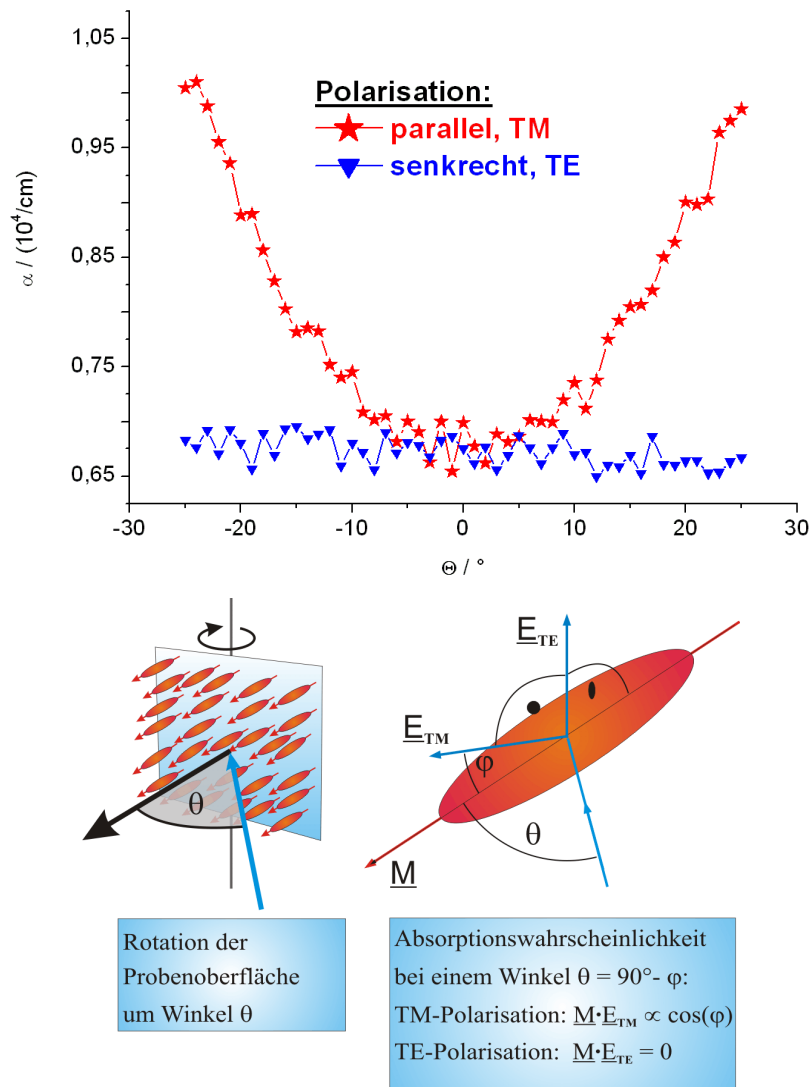


Abbildung 4.38: Oben: Winkelabhängiger Absorptionskoeffizient für eine 600 nm DR1-Schicht auf Glas (transparenter Bereich).

Unten: Modell zur Vorzugsrichtung der DR1-Moleküle zur Erklärung der Messergebnisse [Verpoort2006].

Bei senkrechtem Lichteinfall ist der Absorptionskoeffizient unabhängig von der Polarisation des einfallenden Lichtes (s. Abb. 4.38, oben). Bei größeren Einfallswinkeln bleibt im Falle senkrecht zur Einfallsebene polarisierten Lichtes (TE-Polarisation) der Absorptionskoeffizient konstant, während er für parallel polarisiertes Licht (TM-Polarisation) ansteigt. Dieses Verhalten kann durch eine unterschiedliche Absorptionswahrscheinlichkeit erklärt werden, wenn ein Teil der Moleküle senkrecht zur Substratoberfläche orientiert ist (s. Abb. 4.38, unten; Kap. 2.1.1, Gl. 2.1).

Röntgenstrukturuntersuchungen

Im Folgenden werden Röntgendiffraktogramme aus transparenten und dunkelroten Bereichen mit denen des Pulvers (auf Tesafilm) verglichen (Näheres zum Experiment s. Kap. 3.5):

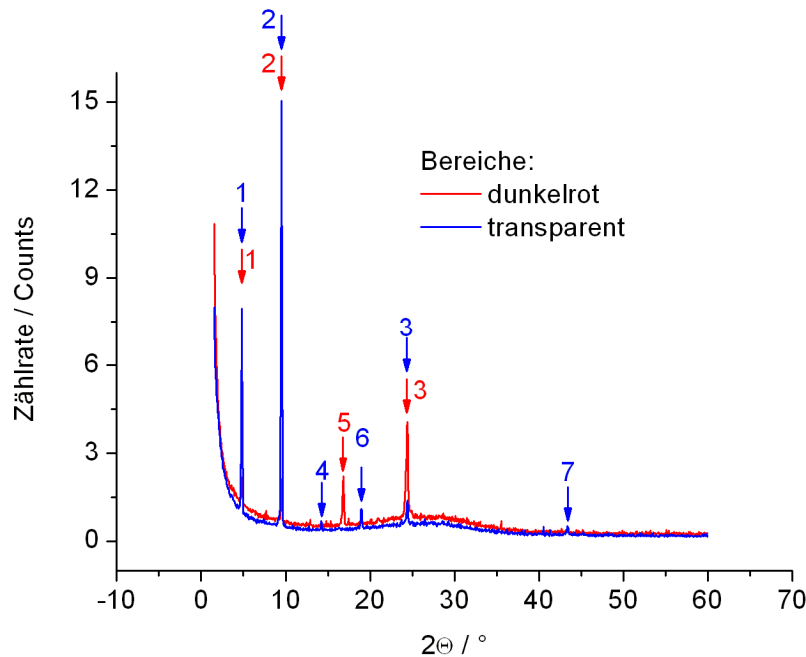


Abbildung 4.39a: Röntgendiffraktogramme für ein Schichtsystem aus 600 nm DR1 auf Glas.

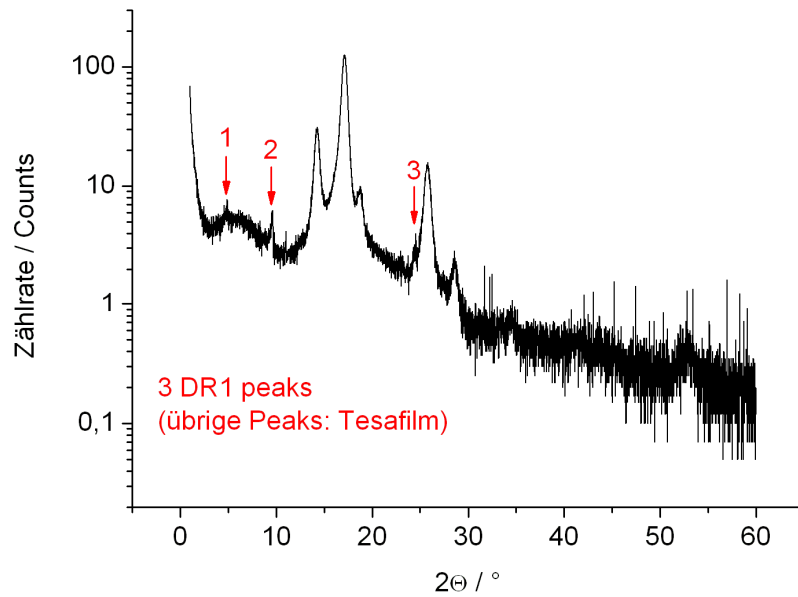


Abbildung 4.39b: Röntgendiffraktogramme für ein Schichtsystem aus DR1-Pulver auf Tesafilm.

Für die unterschiedlichen Proben ergeben sich aus den Messungen der Bragg-Winkel 2Θ mit Gl. 2.18 folgende Netzebenenabstände d_{hkl} :

| Materialsystem | Reflex Nr. | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 |
|---------------------------|------------------------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|
| DR1-Pulver auf Tesafilm | $2\Theta [^\circ]$ | 4,878 | 9,587 | 24,47 | - | - | - | - |
| | $d_{hkl} [\text{\AA}]$ | 18,114 | 9,225 | 3,638 | - | - | - | - |
| DR1 auf Glas, transparent | $2\Theta [^\circ]$ | 4,802 | 9,506 | 24,41 | 14,233 | - | 18,973 | 43,388 |
| | $d_{hkl} [\text{\AA}]$ | 18,401 | 9,3035 | 3,647 | 6,223 | - | 4,677 | 2,086 |
| DR1 auf Glas, dunkelrot | $2\Theta [^\circ]$ | 4,801 | 9,499 | 24,383 | - | 16,832 | - | - |
| | $d_{hkl} [\text{\AA}]$ | 18,405 | 9,3103 | 3,6504 | - | 5,2671 | - | - |

Tabelle 4.4: Bragg-Winkel und Netzebenenabstände von Schichtsystemen aus 600 nm DR1 auf Glas und DR1-Pulver auf Tesafilm.

Die Reflexe 1-3 kommen sowohl in der pulverförmigen Probe als auch in den bedampften Objektträgern vor. Im Folgenden wird geprüft, ob die Reflexe 4-7 mit dem Literaturwert für die Struktur von DR1-Festkörpern indiziert werden können.

In der Cambridge Datenbasis für Kristallstrukturen findet man für DR1 die Werte $a = 7,54 \text{ \AA}$, $b = 11,366 \text{ \AA}$, $c = 19,358 \text{ \AA}$, $\alpha = \angle \mathbf{bc} = 83,58^\circ$, $\beta = \angle \mathbf{ac} = 83,77^\circ$ und $\gamma = \angle \mathbf{ab} = 73,81^\circ$ (s. Abb.4.40) [CambridgeWWW].

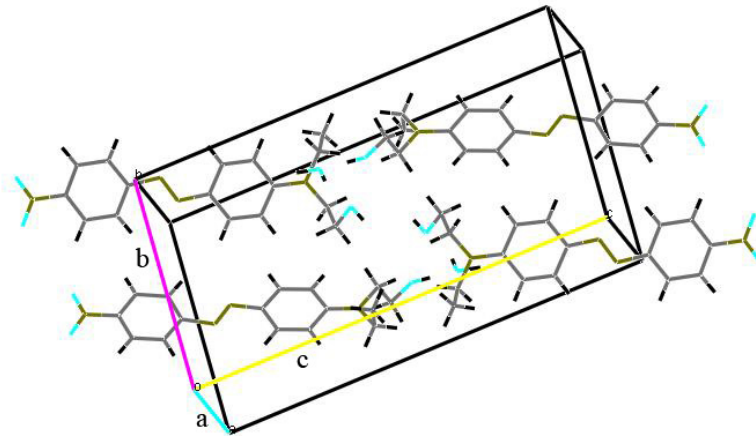


Abbildung 4.40: Kristallstruktur von DR1 [CambridgeWWW].

Wählt man ein kartesisches Koordinatensystem mit der x -Richtung in Richtung **a** und die xy -Ebene als die von **a** und **b** aufgespannte Ebene, so ergeben sich folgende Basisvektoren des realen Gitters:

$$\mathbf{a} = \begin{pmatrix} 7,54 \\ 0 \\ 0 \end{pmatrix} \times 10^{-10} \text{ m}, \quad \mathbf{b} = \begin{pmatrix} 3,169 \\ 10,915 \\ 0 \end{pmatrix} \times 10^{-10} \text{ m}, \quad \mathbf{c} = \begin{pmatrix} 2,101 \\ 1,644 \\ 19,173 \end{pmatrix} \times 10^{-10} \text{ m}. \quad (4.7)$$

Mit diesen Basisvektoren wird gemäß Gl. 2.13 zunächst die Basis des reziproken Gitters berechnet. Mit den Gln. 2.12 und 2.16b werden anschließend potentielle Gittervektoren bzw. Netzebenenabstände berechnet, die man mit den gemessenen Werten vergleicht. Die Werte mit der besten Übereinstimmung liefern die Miller'schen Indizes. Das Ergebnis der Rechnung inklusive der prozentualen Abweichung des gemessenen Wertes bezogen auf den Literaturwert ist in der folgenden Tabelle zusammengefasst:

| Reflex Nr. | (hkl) | Δ [%] |
|------------|---------|--------------|
| 1 | (001) | 4,03 |
| 2 | (01-1) | 1,89 |
| 3 | (130) | 0,35 |
| 4 | (11-1) | 0,65 |
| 5 | (11-2) | 0,57 |
| 6 | (1-1-2) | 0,44 |
| 7 | (343) | 0,04 |

Tabelle 4.5: Indizierung der Reflexe im Röntgendiffraktogramm für 600 nm DR1 auf Glas.

Mit einem prozentualen Fehler $\Delta \leq 4 \%$ können alle Reflexe indiziert werden. Daher kann man davon ausgehen, dass transparente und dunkelrote Bereiche aus einer polykristallinen Schicht mit (fast) monokliner Elementarzelle DR1 bestehen ($\alpha \approx \beta \approx 90^\circ$).

Optische Qualität

AFM-Messungen der Oberflächen ergeben Rauigkeiten weit über denen der verwendeten Glassubstrate. Für dunkelrote Bereiche liegen die Werte mit $\text{RMS}_{\text{rot}} = \sim 360 \text{ nm}$ in der Größenordnung der verwendeten Laserlinien ($\lambda_0 = 488 \text{ nm}$ und $\lambda_0 = 633 \text{ nm}$). In transparenten Bereichen liegt die Rauigkeit mit Werten um $\text{RMS}_{\text{Trans}} = \sim 130 \text{ nm}$ etwa bei einem Drittel der Werte in dunkelroten Bereichen. Eine Profilometermessung (Dektak) über abwechselnde dunkelrote wie transparente Bereiche bestätigt dieses Ergebnis:

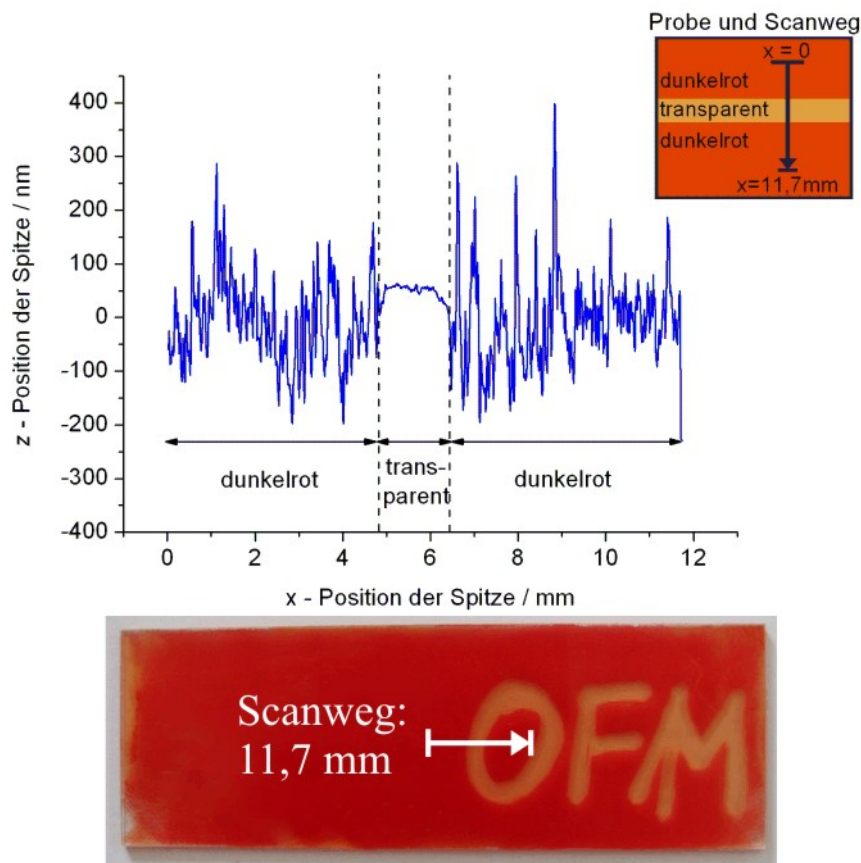


Abbildung 4.41: Zur Ermittlung der Oberflächenrauigkeit von 600 nm DR1 auf Glas in transparenten und dunkelroten Bereichen (Dektak-Messung).

Dichte, Schichtdicke und Brechungsindex

Während des Aufdampfprozesses wird die Frequenz eines Schwingquartzes gemessen, die sich mit zunehmender Schichtdicke ändert. Daraus kann die Schichtdicke bestimmt werden, allerdings geht die Dichte des aufgedampften Materials in die Umrechnung ein. Für DR1-Schichten ergibt sich eine Übereinstimmung zwischen der mit einem Dektak gemessenen Schichtdicke und dem angezeigten Wert auf dem Schichtdickenmonitor bei einer Dichte von $\rho = 1 \text{ g/cm}^3$ (s. Abb. 4.42).

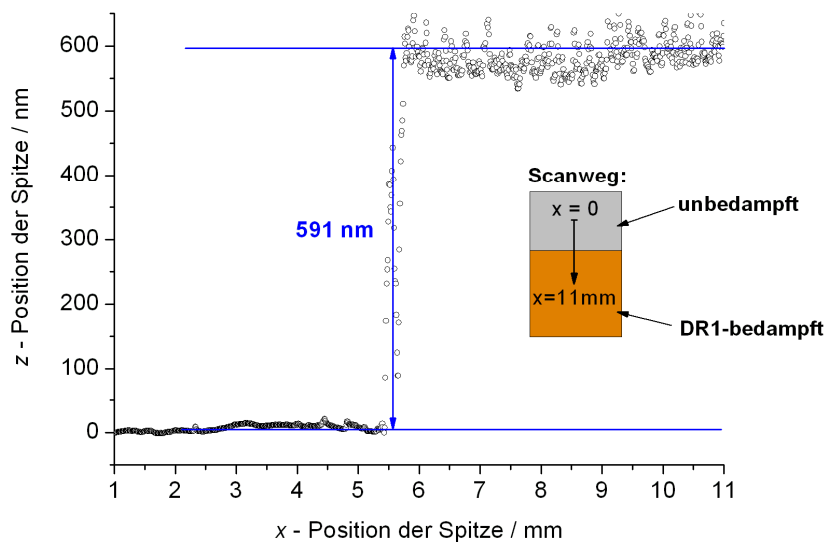


Abbildung 4.42: Dektak-Messung zur Einstellung des Schichtdickenmonitors. Gute Übereinstimmung der Messergebnisse ergibt sich für eine DR1-Dichte von $\rho = 1 \text{ g/cm}^3$.

Eine Bestimmung des Brechungsindex für Wellenlängen aus dem sichtbaren Bereich des elektromagnetischen Spektrums ist weder für transparent noch für dunkelrot erscheinende Schichten mit optischen Methoden möglich, da die optische Qualität der Proben aufgrund der hohen Oberflächenrauigkeit zu gering ist.

4.4.2 Optisch induzierte Änderungen des Brechungsindex und der Schichtdicke

In diesem Abschnitt werden zunächst homogene Veränderungen des Brechungsindex und der Schichtdicke betrachtet (Kap. 4.4.2.1). Darauf folgt die Untersuchung dualer Gitterstrukturen (Kap. 4.4.2.2).

4.4.2.1 Homogene Beleuchtungsvorgänge

Der erste Teil des folgenden Abschnitts befasst sich mit der optischen Umwandlung polykristalliner Schichten in amorphe Schichten. Im zweiten Teil werden diese charakterisiert.

(1) Herstellung homogener Strukturen

Homogene Brechungsindexstrukturen können durch homogene Beleuchtung mit Licht der Wellenlänge $\lambda_0 = 488 \text{ nm}$ erzeugt werden. Um Veränderungen des Brechungsindex oder der Oberflächenform zu detektieren, werden während des Experiments das Reflexionsvermögen $R = I_R / I_0$ (I_R : reflektierte Intensität, I_0 : einfallende Intensität) der Oberfläche für rotes Licht ($\lambda_0 = 633 \text{ nm}$) und die Änderung der Oberflächentemperatur gemessen. Die folgende Abbildung zeigt den Versuchsaufbau und die Ergebnisse:

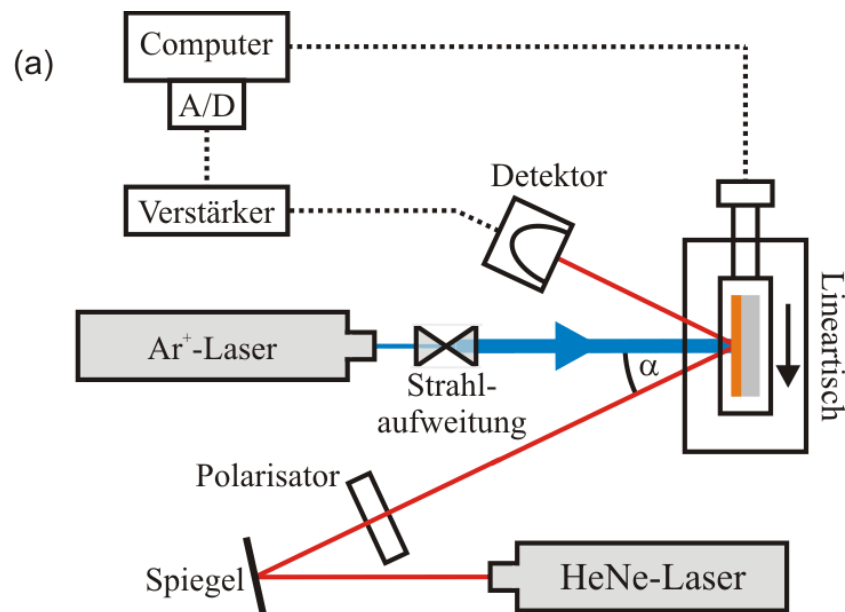


Abbildung 4.43: (a) Zur homogenen Bestrahlung von DR1-Schichten auf Glas. Versuchsaufbau ohne Einheit zur Temperaturmessung (vgl. Kap. 3.7, Parameter, Einschreibeinheit: $\lambda_0 = 488 \text{ nm}$, Polarisation: senkrecht zur Zeichenebene, Einfallswinkel: Null, Intensität: $I = 976 \text{ mW/cm}^2$, detektierende Einheit: $\lambda_0 = 633 \text{ nm}$, Polarisation: s, $\alpha = 15,8^\circ$).

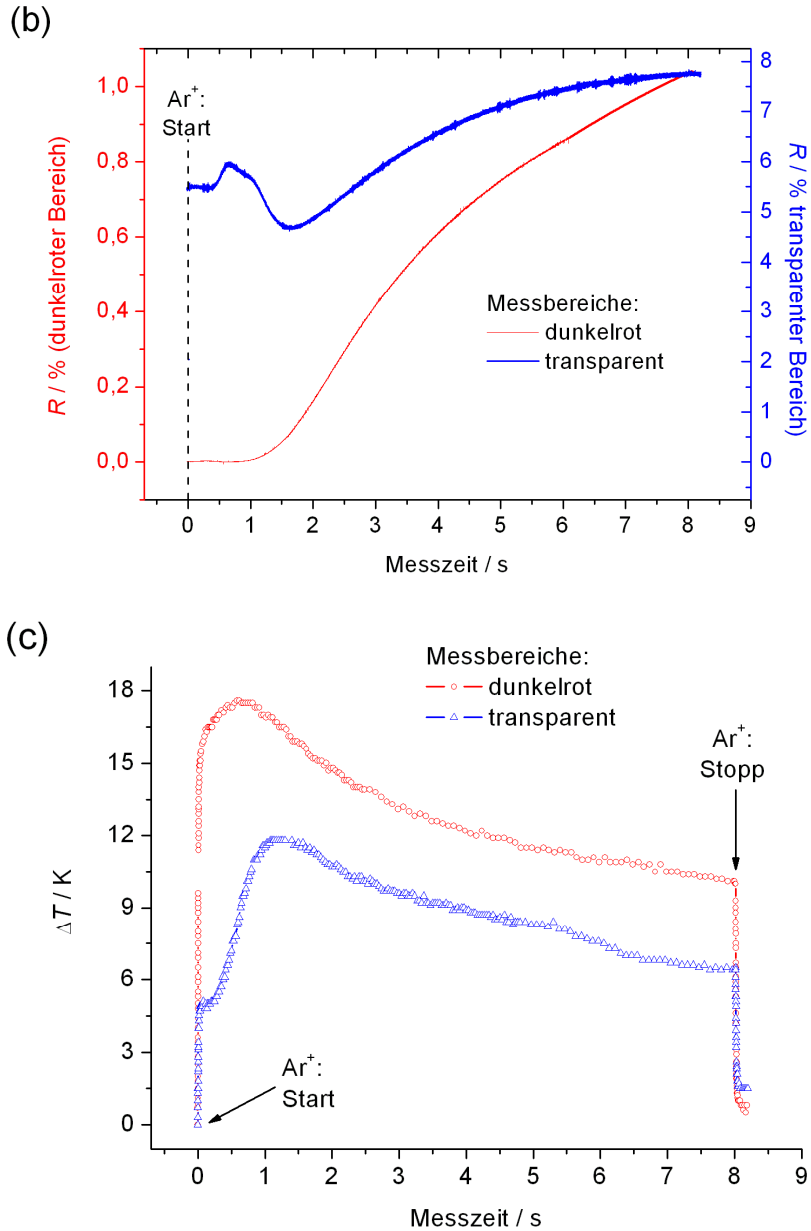


Abbildung 4.43: Zur homogenen Bestrahlung von DRI-Schichten auf Glas.

(b) Reflexionsvermögen als Funktion der Messzeit für rotes Licht.

(c) Temperaturänderung der Oberfläche.

In dunkelroten Bereichen liegt das Reflexionsvermögen zu Beginn der Bestrahlung nahe null und steigt im Verlauf der Messung an. In transparenten Bereichen liegt es mit Ausgangswerten um $R = 5,5\%$ deutlich höher; nach Durchlaufen eines Maximums ($t \approx 37\text{ min}$) und eines Minimums ($t \approx 98\text{ min}$) steigt auch hier R an. In beiden Fällen ist nach 8 h keine Sättigung zu erkennen. Der folgende Abschnitt befasst sich genauer mit den innerschichtlichen Prozessen, die während der Beleuchtung geschehen.

(2) Charakterisierung homogen bestrahlter Schichten

Ausgangspunkt der folgenden Messungen ist die "Streifenprobe" nach Abb. 4.33. Diese wird mit einem Lineartisch am Laserstrahl vorbeibewegt. Per Computer wird die Geschwindigkeit des Schrittmotors und damit die eingestrahlte Energie pro Flächeneinheit zu $E/A = 4,8 \text{ kJ/cm}^2$ eingestellt³. Anschließendes Tauchen in ein Acetonbad führt zu einer Abwaschung der Schicht in unbeleuchteten Bereichen (s. Kap. 4.4.4). Bilder der Probe nach den verschiedenen Prozessschritten bietet die folgende Abbildung:

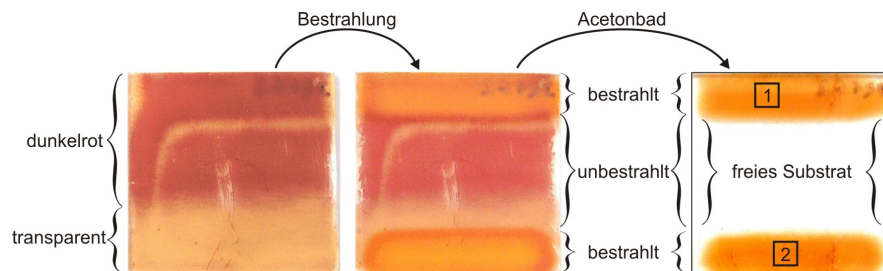


Abbildung 4.44: Zur Herstellung einer Probe mit transparenten und dunkelroten Schichten, die homogen beleuchtet wurden. Zur Isolation der beleuchteten Stellen wird die Probe in ein Acetonbad eingetaucht (s. Kap. 4.4.4).

Absorptionsverhalten

Messungen nach homogenen Beleuchtungsvorgängen zeigen eine Zunahme der Absorption sowohl in dunkelroten als auch in transparenten Schichten:

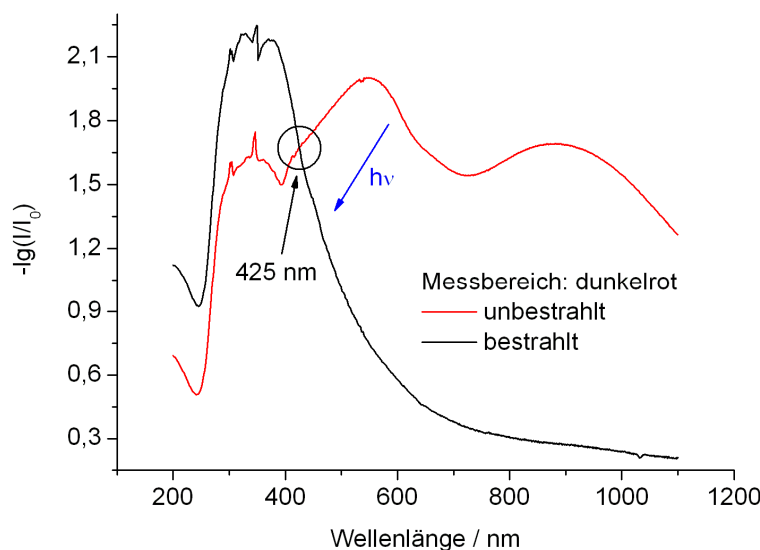


Abbildung 4.45a: Absorptionsspektren in dunkelroten Bereichen vor und nach homogener Bestrahlung.

³ Bei der Berechnung wird die Intensität des Laserstrahls im Strahlquerschnitt mit $I = 795 \text{ mW/cm}^2$ bei einem Strahldurchmesser von 6 mm näherungsweise als konstant angenommen.

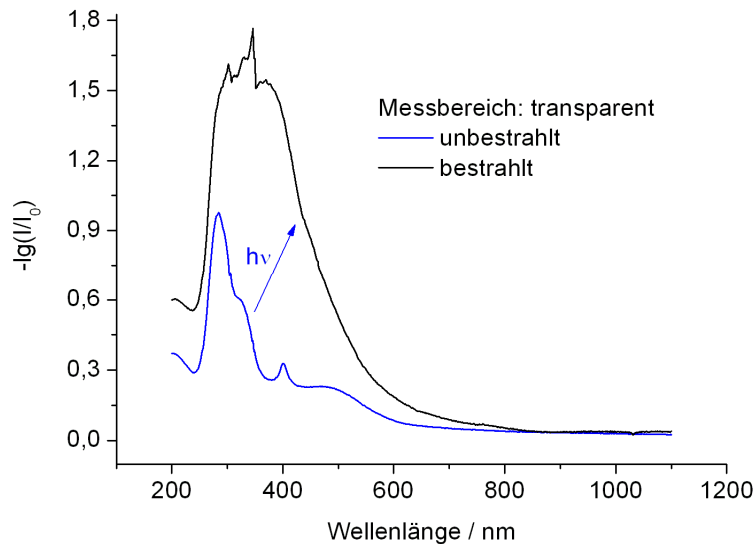


Abbildung 4.45b:
Absorptionsspektren in transparenten Bereichen vor und nach homogener Bestrahlung.

Nach Bestrahlung gleicht sich die Form der Spektren für beide Bereiche und verläuft analog zu den Spektren der Seitenkettenpolymere (s. Abb. 4.24, oben). Der UV-Peak und die Absorptionsbande des $n-\pi^*$ - bzw. $\pi-\pi^*$ - Übergangs sind nicht mehr voneinander zu trennen. In dunkelroten Bereichen fällt die Extinktion für Wellenlängen von $\lambda \geq 425$ nm durch Beleuchtung stark ab.

Innere Struktur

Im Folgenden werden die Messergebnisse der winkelabhängigen Absorptionsspektroskopie und der Röntgenstrukturuntersuchungen vorgestellt.

Winkelabhängige Absorptionsspektroskopie

Der winkelabhängige Absorptionskoeffizient verändert sich durch homogene Bestrahlung:

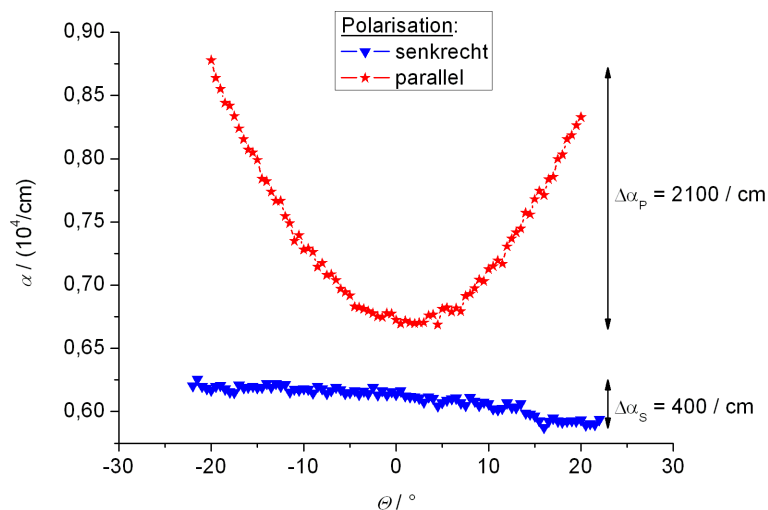


Abbildung 4.46a:
Winkelabhängiger Absorptionskoeffizient für eine unbestrahlte Probe aus 600 nm DR1 auf Glas im transparenten Bereich. Parameter: s. (b).

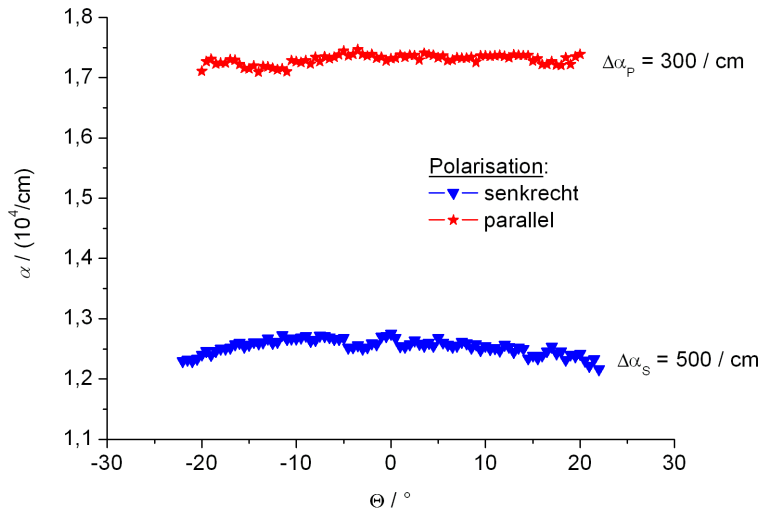


Abbildung 4.46b:
Winkelabhängiger
Absorptionskoeffizient
für eine bestrahlte Probe
aus 600 nm DR1 auf
Glas im transparenten
Bereich.
Bestrahlungsparameter:
 $\lambda_0 = 488 \text{ nm}$, $\Theta = 0^\circ$,
 $I = 976 \text{ mW/cm}^2$,
 $\Delta t = 8 \text{ h}$.

Unabhängig von der Polarisation steigen die Absolutwerte von α . Gleichzeitig nimmt die Winkelabhängigkeit des Absorptionskoeffizienten für parallel zur Einfallsebene polarisiertes Licht ab.

Röntgenstrukturuntersuchungen

Die folgende Abbildung ermöglicht einen Vergleich der Ergebnisse der Röntgenstrukturuntersuchungen vor und nach homogener Bestrahlung:

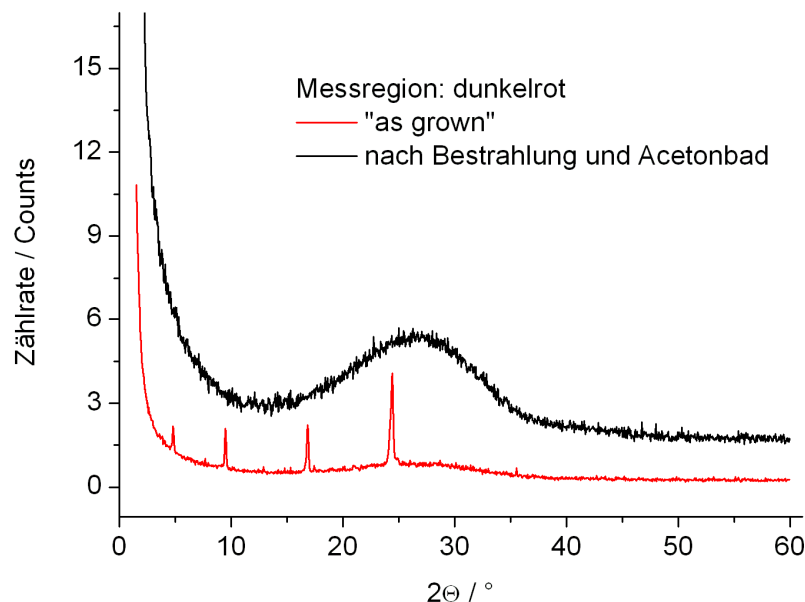


Abbildung 4.47a: Zur Röntgenstrukturuntersuchung bestrahlter Proben. Ergebnisse der Röntgenstrukturuntersuchungen an beleuchteten und unbeleuchteten dunkelroten Bereichen [s. Rechteck (a) in Abb. 4.33, oben].

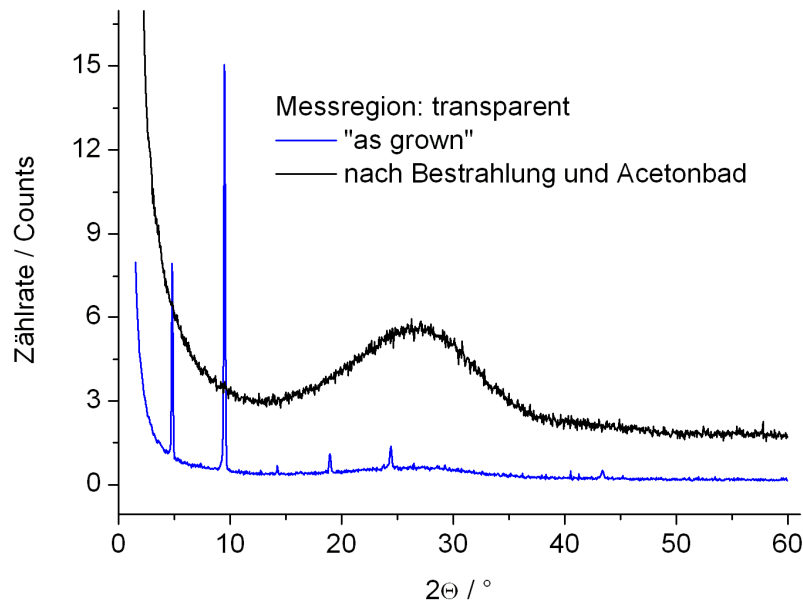


Abbildung 4.47b: Zur Röntgenstrukturuntersuchung bestrahlter Proben. Ergebnisse der Röntgenstrukturuntersuchungen an beleuchteten und unbeleuchteten transparenten Regionen [s. Rechteck (b) in Abb. 4.33, oben].

Nach der Bestrahlung sind die Spektren von denen der Glassubstrate nicht zu unterscheiden (das Röntgendiffraktogramm des Glassubstrates ist an dieser Stelle nicht gezeigt). Die Bragg-Reflexe sind vollständig verschwunden.

Optische Qualität

AFM-Messungen der Probenoberfläche ergeben nach homogener Bestrahlung deutlich niedrigere Rauigkeiten:

| | dunkelroter Bereich | transparenter Bereich |
|--------------------|---------------------|-----------------------|
| unbestrahlt | 353,6 nm | 126,2 nm |
| bestrahlt | 117,6 nm | 36,2 nm |

Tabelle 4.6: Oberflächenrauigkeiten (RMS-Wert) für bestrahlte und unbestrahlte Proben in dunkelroten und transparenten Bereichen.

Der RMS-Wert fällt nach achtestündiger Bestrahlung ($\lambda_0 = 488 \text{ nm}$, $I = 976 \text{ mW/cm}^2$) für beide Bereiche auf etwa ein Drittel seines Anfangswertes ab. Trotzdem wird mit $\text{RMS} > 36 \text{ nm}$ noch keine gute optische Oberflächenqualität erreicht.

Schichtdicke und Brechungsindex

Schichtdicke

Um eine Veränderung der Schichtdicke festzustellen wird eine Dektak-Messung über einen homogen beleuchteten "Spot" in einer transparenten DR1-Schicht durchgeführt:

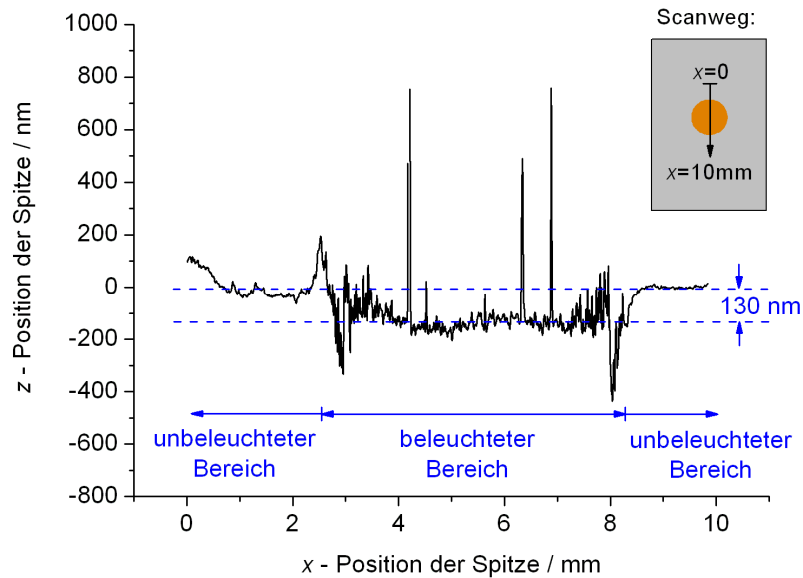


Abbildung 4.48: Dektak-Messung über einen homogen bestrahlten "Spot" in einer transparenten DR1-Schicht auf Glas.

Im beleuchteten Bereich liegt die Oberfläche der Probe tiefer. Bei einem Ausgangswert von 600 nm findet eine Abnahme der Schichtdicke um 130 nm statt. Des Weiteren bildet sich an Rändern ein Wulst. Außerdem erscheint die Oberfläche in beleuchteten Bereichen rauher.

Brechungsindex

Die optische Qualität beleuchteter Schichten ist ausreichend, um durch ATR-Spektroskopie den Brechungsindex einer DR1-Schicht zu bestimmen. Zu diesem Zweck wird die Glasrückseite eines Schichtsystems Glas/50 nm Silber/700 nm DR1 mit Immersionsöl ($n = 1,518$) auf ein BK7-Prisma ($n = 1,515$) geklebt und streifenförmig beleuchtet (s. Abb. 4.44). Anschließend wird mit dem in Kap. 3.2 beschriebenen Aufbau das winkelabhängige Reflexionsvermögen gemessen.

Das Messergebnis ist in der folgenden Abbildung dargestellt:

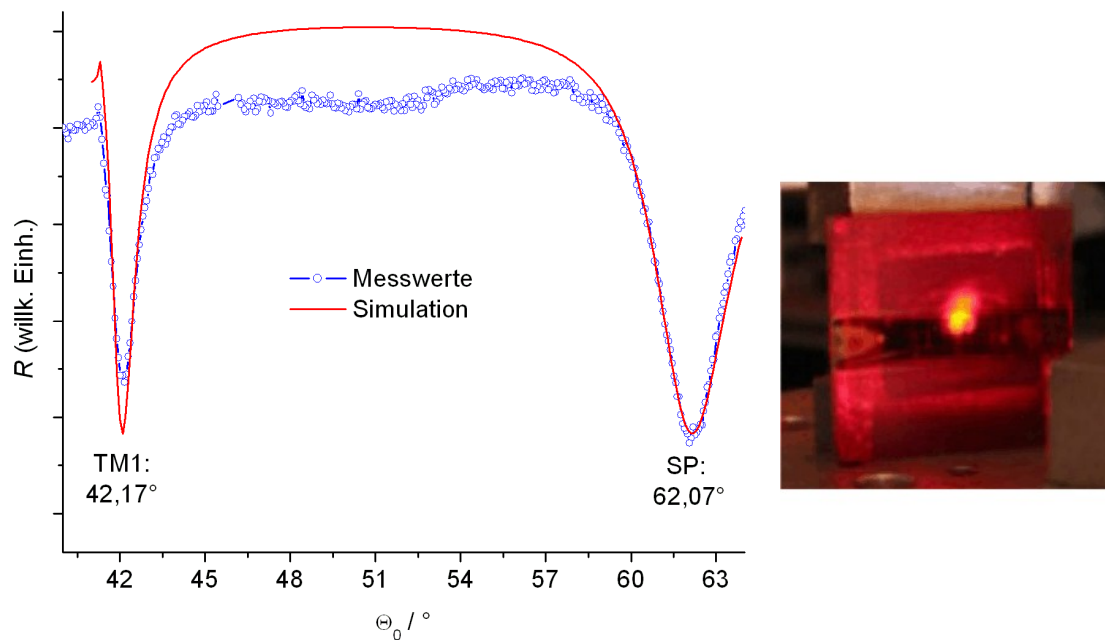


Abbildung 4.49: Links: Reflexionsvermögen eines Schichtsystems Silber/DR1 mit BK7 - Glas als EinfallsmEDIUM (ATR-Spektrum). Zu sehen sind das Oberflächenplasmon (SP) und die Mode TM1. Rechts: Photo der Probe inkl. Messfleck [Verpoort2005].

Eine theoretische Anpassung auf Basis der Transfermatrixmethode ergibt die Parameter Schichtdicke d , Brechungsindex n (Realteil) und κ (Imaginärteil) der DR1-Schicht:

$$\begin{aligned} d &= 723 \text{ nm}, \\ n &= 1,644, \\ \kappa &= 0,0154. \end{aligned} \tag{4.8a}$$

Dabei gehen folgende Parameter in die Rechnung ein:

EinfallsmEDIUM:

$$\left\{ \begin{array}{l} n = 1,515 \\ \kappa = 0 \end{array} \right\} [\text{SchottWWW}],$$

Silberschicht:

$d = 50 \text{ nm}$ [Wert Schichtdickenmonitor],

$$\left\{ \begin{array}{l} n = 0,0882 \\ \kappa = 4,132 \end{array} \right\} [\text{Podgorsek1998}].$$

Der Wert für den Brechungsindex bleibt erst dann konstant, wenn die durch die AR^+ - Bestrahlung initiierten Prozesse vollständig abgelaufen sind (Oberflächenverformung, Phasenübergang). Der obige Wert für n muss daher als (guter) Anhaltspunkt angesehen werden. Eine weitere Bestrahlung der Probe für $\Delta t = 4,5$ min (Nachbestrahlung) ergibt eine Änderung aller Parameter, so dass davon ausgegangen werden kann, dass in der Messung zur Bestimmung von n beide Prozesse noch nicht vollständig abgelaufen sind (s. Abb. 4.50).

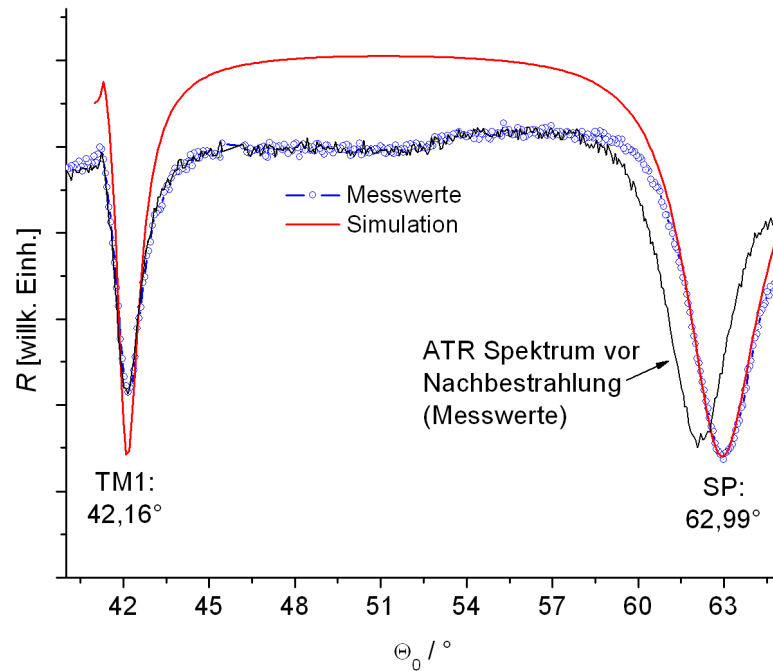


Abbildung 4.50: ATR-Spektrum der Probe nach einer zusätzlichen Beleuchtung für $t = 4,5$ min.

Die Simulation ergibt für die DR1-Schicht die Parameter

$$\begin{aligned} d &= 713 \text{ nm}, \\ n &= 1,66, \\ \kappa &= 0,014. \end{aligned} \tag{4.8b}$$

Ein Vergleich mit den Schichtparametern ergibt eine Verdichtung des Materials (geringere Schichtdicke, höherer Realteil des Brechungsindex) sowie eine Abnahme der Streuverluste (geringerer Imaginärteil des Brechungsindex).

4.4.2.2 Holographische Beleuchtungsvorgänge

Mit dem in Kap. 3.7 vorgestellten Aufbau werden holographische Gitter in Proben verschiedener Azofarbstoffe eingeschrieben. Für den Beugungswirkungsgrad ergibt sich:

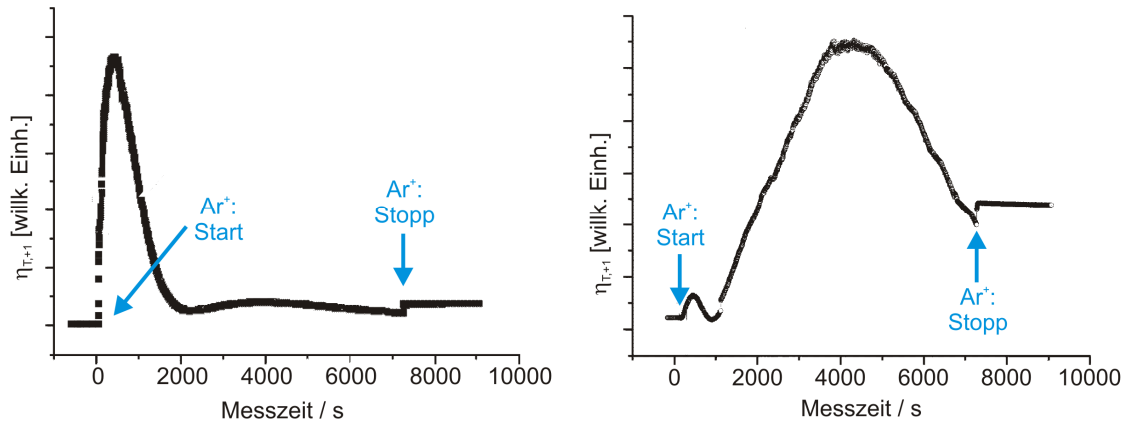


Abbildung 4.51: Beugungseffizienz 1. Ordnung in Transmission als Funktion der Zeit für Schichten aus DO25 (links) und DR19 (rechts).

Für den Fall von DR1 werden sowohl in transparente als auch in dunkelrote und homogen bestrahlte Bereiche Gitter eingeschrieben. Der Beugungswirkungsgrad und die Änderung der Oberflächentemperatur zeigen dabei folgendes Verhalten:

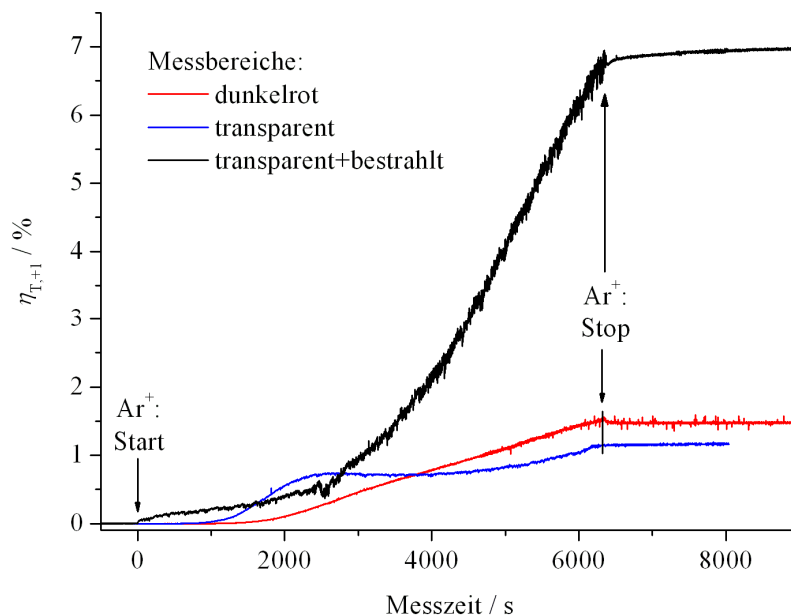


Abbildung 4.52a: Beugungseffizienz 1. Ordnung in Transmission für Schichten von 600 nm DR1 auf Glas mit verschiedenen Schichtstrukturen (Bestrahlungsparameter der homogenen Bestrahlung: $\Theta = 7^\circ$, $I = 495 \text{ mW/cm}^2$, $t = 3,5 \text{ h}$).

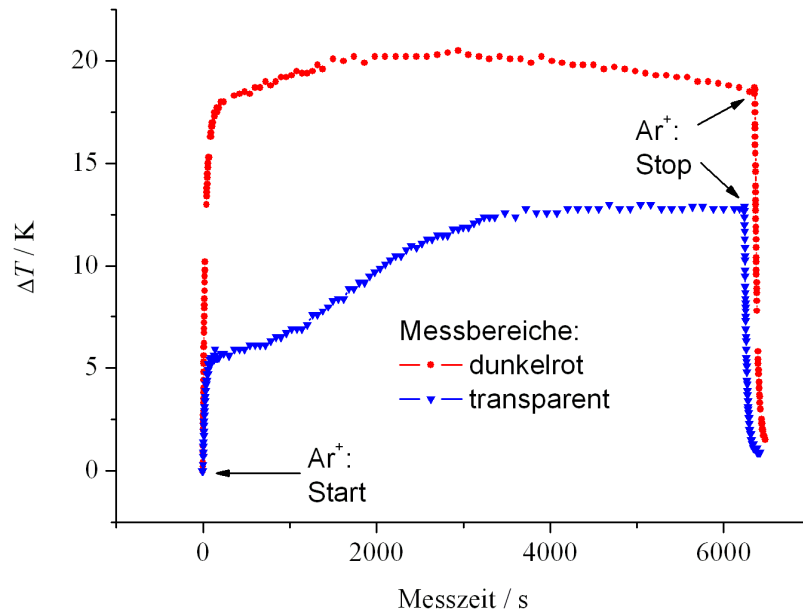


Abbildung 4.52b: Temperaturverlauf der Oberflächentemperatur während und nach holographischer Beleuchtung [Draude2008].
Bestrahlungsparameter: s. (a).

Eine AFM-Aufnahme der Probenoberfläche nach dem Einschreibvorgang zeigt ein Reliefgitter. Unter Einbezug der Ergebnisse der vorhergehenden Abschnitten kann man davon ausgehen, dass sich die Beugungseffizienz aus folgenden Gitteranteilen zusammensetzt:

- Oberflächenreliefgitter: Die Probenoberfläche weist periodische Verformungen auf.
- Irreversibles Phasengitter: Durch periodische Beleuchtung und damit einhergehende Phasenumwandlung ändert sich der Brechungsindex in beleuchteten Bereichen.
- Reversibles Orientierungsgitter: Durch die *Trans-Cis-Trans* - Photoisomerisierung ändert sich die Orientierung der DR1-Moleküle. Es entsteht ein Brechungsindexgitter, das nach Abschalten der treibenden Kraft relaxiert.

Da sich der Beugungswirkungsgrad nach dem Abschalten des Ar^+ -Lasers kaum nachentwickelt, kann man davon ausgehen, dass der Anteil des Orientierungsgitters zur Beugungseffizienz gegenüber den beiden anderen Anteilen vernachlässigbar ist.

Für kleine Intensitäten können keine holographischen Gitter in die Proben eingeschrieben werden. Daher wird im Gegensatz zu den Experimenten bei Guest/Host-Systemen versucht, den zeitlichen Verlauf Δh der Modulationstiefe des Oberflächenreliefs durch Einschreiben holographischer Gitter mit verschiedenen Einschreibzeiten und anschließende AFM-Messung experimentell zu bestimmen.

In den Experimenten wird der Beugungswirkungsgrad aufgezeichnet (s. Abb. 4.53).

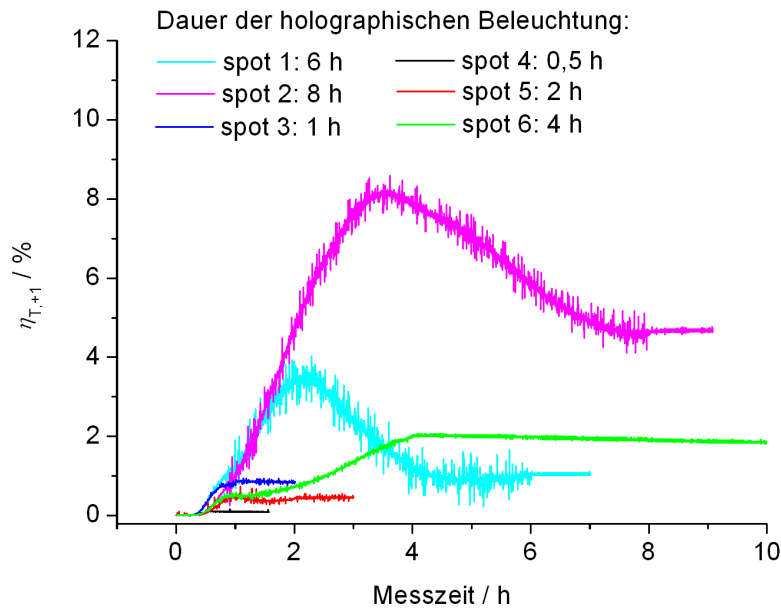


Abbildung 4.53: Beugungseffizienz 1. Ordnung in Transmission für holographische Beugungsgitter verschiedener Einschreibzeiten im Materialsystem Glass/600 nm DR1 (transparent). Aufgrund verschiedener Anfangsbedingungen (Oberflächenrauigkeit) sind die Kurven nicht reproduzierbar.

In zwei Fällen ergeben die AFM-Messungen im Anschluss an den Einschreibvorgang Modulationstiefen im Bereich $\Delta h = 95\text{--}140\text{ nm}$. In den übrigen Fällen können die Bilder nicht ausgewertet werden (s. Tab. 4.7, Näheres dazu s. Kap. 5.2).

| | Spot 1 | Spot 2 | Spot 3 | Spot 4 | Spot 5 | Spot 6 |
|------------------------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|
| $\Delta h / \text{nm}$ | - | 140 | - | - | - | 95 |

Tabelle 4.7: Modulationstiefen Δh der Oberflächengitter der verschiedenen Spots aus Abb. 4.53.

Durch zwei aufeinander folgende Einschreibvorgänge können zweidimensionale Oberflächenstrukturen erzeugt werden (konsekutives Einschreiben) [Draude2005]. Dabei wird die Probe mit einer transparenten 600 nm dicken DR1-Schicht auf Glas nach dem ersten Einschreibvorgang um 90° gedreht.

Es entsteht ein zweidimensionales kubisches Gitter mit der Gitterkonstanten $\Lambda = 2 \mu\text{m}$ (s. Abb. 4.54, links). Die Beugungsreflexe haben Effizienzen im Bereich von 1-5 % (s. Abb. 4.54, rechts).

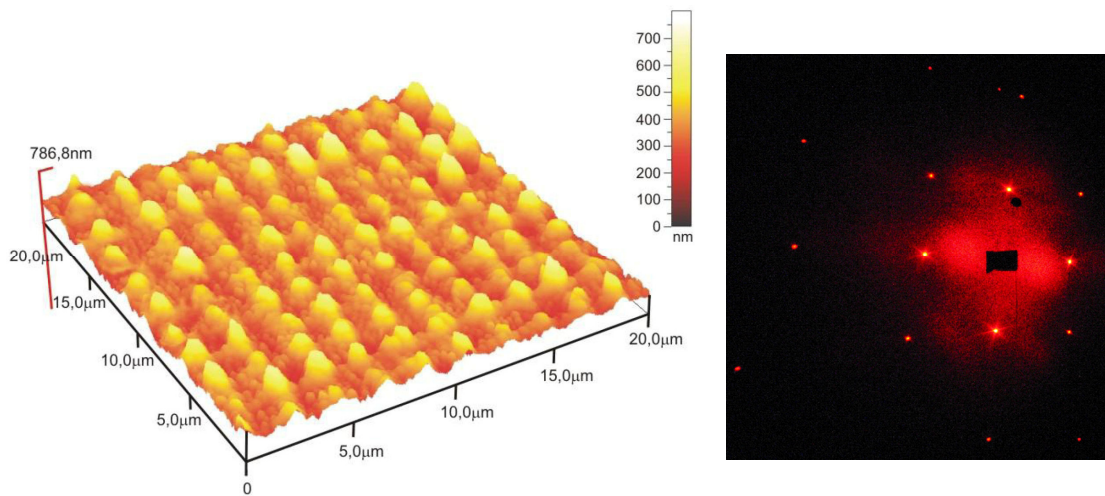


Abbildung 4.54: Links: AFM-Bild der Oberfläche eines kubischen zwei-dimensionalen Oberflächengitters in einer transparenten DR1-Schicht mit der Gitterkonstanten $\Lambda = 2 \mu\text{m}$. Rechts: Photo des Beugungsbildes der Probe auf einem Schirm [Meinhardt2005, Meinhardt2006].

4.4.3 Optisches Löschen photonischer Strukturen

Das Löschen von Gittern in DR1 verläuft nicht analog zu den vorher betrachteten Guest/Host-Systemen, Seitenkettenpolymeren oder konzentrierten amorphen Schichten. Das Ausblenden eines Strahles führt im Gegensatz zu den anderen Fällen immer zu einer Erhöhung des Beugungswirkungsgrades:

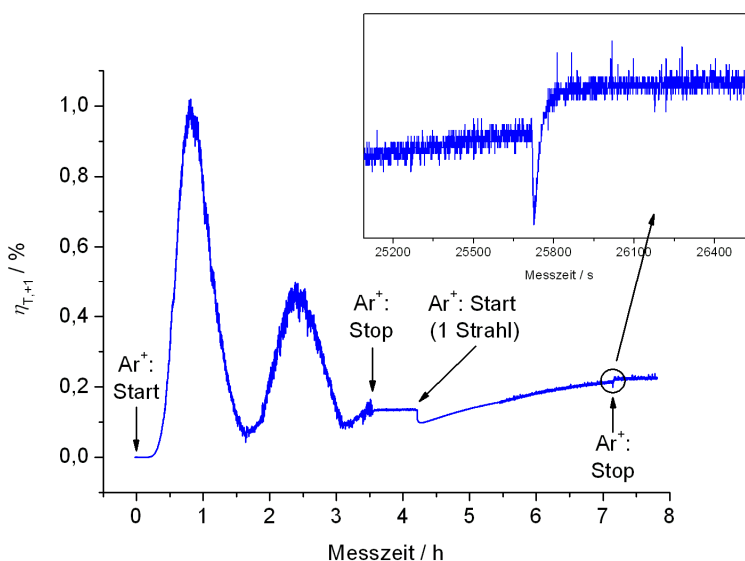


Abbildung 4.55: Einschreiben eines holographischen Gitters in eine Schicht aus 600 nm DR1 auf Glas (vororientiert). Die Beugungseffizienz wird durch homogene Beleuchtung des Gitters erhöht.

In eine Schicht aus 600 nm DR1 auf Glas (transparent) wird zunächst ein holographisches Gitter eingeschrieben. Nach Abschalten des Lichtmusters (bei $t = 3$ h 30 min) bleibt η konstant. Bei $t = 4$ h 12 min wird einer der beiden einschreibenden Strahlen wieder eingeschaltet. Nach einem kurzen Abfall und Durchlaufen eines lokalen Minimums wächst die Beugungseffizienz an. Zum Zeitpunkt $t = 7$ h 8 min wird der Strahl ausgeschaltet, nach Durchlaufen eines Minimums bleibt die Beugungseffizienz konstant (s. Inset in Abb. 4.44).

4.4.4 Thermische Stabilität, chemische Stabilität und elektrische Leitfähigkeit von polykristallinen und amorphen Schichten

Thermische Stabilität

DSC-Spektren an beleuchteten Schichten unterscheiden sich nicht von denen des Glassubstrates; der Verdampfungspunkt fehlt:

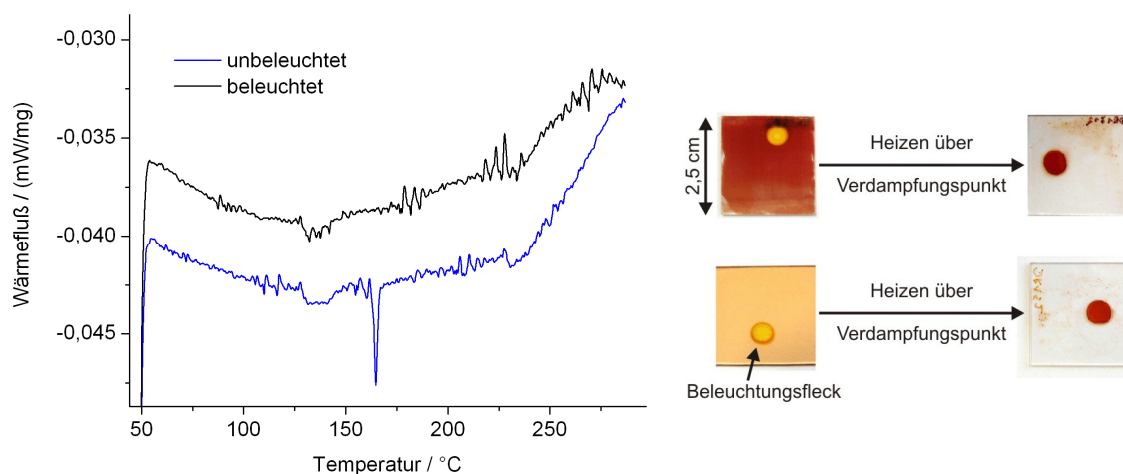


Abbildung 4.56: Links: DSC-Messung einer unbeleuchteten und einer beleuchteten Schicht DR1 auf Glas für einen Heizprozess von 47-287 °C. Rechts: Photo einer Probe vor und nach Erhitzen über den Verdampfungspunkt. Oben: Dunkelroter Bereich. Unten: Transparenter Bereich⁴.

Dieses Verhalten wird durch Erhitzen der Proben über den DR1-Verdampfungspunkt hinaus bestätigt (s. Abb. 4.32). Während das Material in unbeleuchteten Regionen vom Substrat abdampft, bleibt die Schicht in beleuchteten Bereichen haften (s. Abb. 4.56, rechts). AFM-Aufnahmen nach dem Erhitzen im Ofen zeigen eine Glättung der Oberfläche (s. Kap. 5.1).

⁴ Die Photos stammen nicht von denselben Proben vor und nach dem Erhitzen. Daher liegen die Beleuchtungsflecke an verschiedenen Positionen.

Chemische Stabilität

Eine homogen beleuchtete Probe wird in ein Acetonbad eingetaucht. Das Resultat ist fotografisch festgehalten:

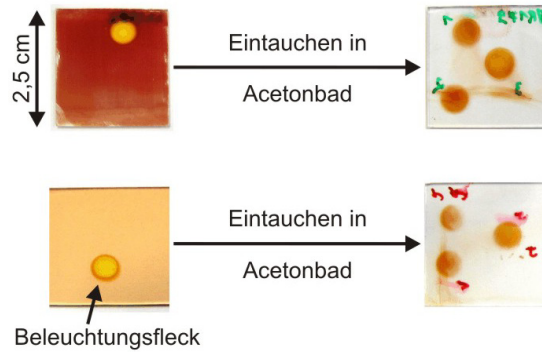


Abbildung 4.57: Chemische Entwicklung von beleuchteten DR1-Schichten auf Glas. Durch Eintauchen in ein Acetonbad bleiben beleuchtete Stellen auf dem Substrat, unbeleuchtetes Material wird gelöst⁵.

In unbeleuchteten Bereichen wird das Material vom Substrat gelöst, während es in beleuchteten Bereichen auf dem Substrat verbleibt. Im Unterschied zur thermischen Entwicklung verändert das Material seine Farbe nicht. Auf diese Weise werden auch die für die Schichtcharakterisierung verwendeten Proben hergestellt (s. Abb. 4.44).

Elektrische Leitfähigkeit

Durch Untersuchungen des Einflusses einer positiven Koronaentladung in Luft auf DR1-Schichten kann gezeigt werden, dass beleuchtete Bereiche eine geringere elektrische Leitfähigkeit und damit einen höheren elektrischen Widerstand besitzen als unbeleuchtete. In einem ersten Experiment wird ein Schichtsystem Itoglas/600 nm DR1 (transparent) hergestellt und dieses unter den Einfluss einer Koronaentladung in Luft gesetzt. Zur Detektierung wird der Transmissionskoeffizient für rotes Licht verfolgt (Aufbau s. Kap. 3.8):

⁵ Die Photos stammen nicht von denselben Proben vor und nach dem Erhitzen. Daher liegen die Beleuchtungsflecke an verschiedenen Positionen.

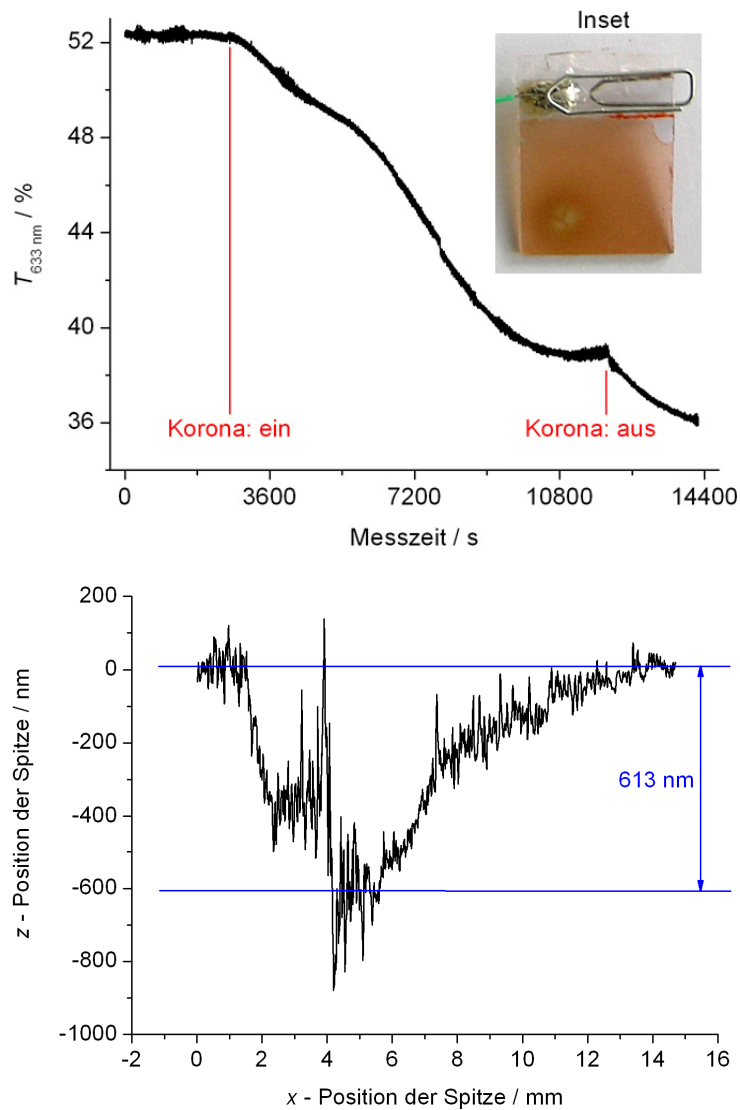


Abbildung 4.58: Oben: Transmissionsvermögen einer DRI-Schicht unter dem Einfluss einer Koronaentladung in Luft (Parameter: $U = 5 \text{ kV}$, $\lambda = 633 \text{ nm}$, $\alpha = 8,7^\circ$, Polarisierung: senkrecht zur Einfallsebene. Inset: Photo der Probe nach dem Versuch).

Unten: Dektak-Scan durch einen "Koronaufleck" (s. Inset im oberen Bild). Die DRI-Schicht ist an manchen Stellen vollständig abgetragen.

Eine Dektak-Messung zeigt eine Schichtabtragung (s. Abb. 4.58, unten). AFM-Aufnahmen vor und nach dem Versuch ergeben eine Zunahme der Oberflächenrauigkeit um den Faktor 3,8 ($\text{RMS}_{\text{vorher}} = 77,8 \text{ nm} \rightarrow \text{RMS}_{\text{nachher}} = 297,2 \text{ nm}$):

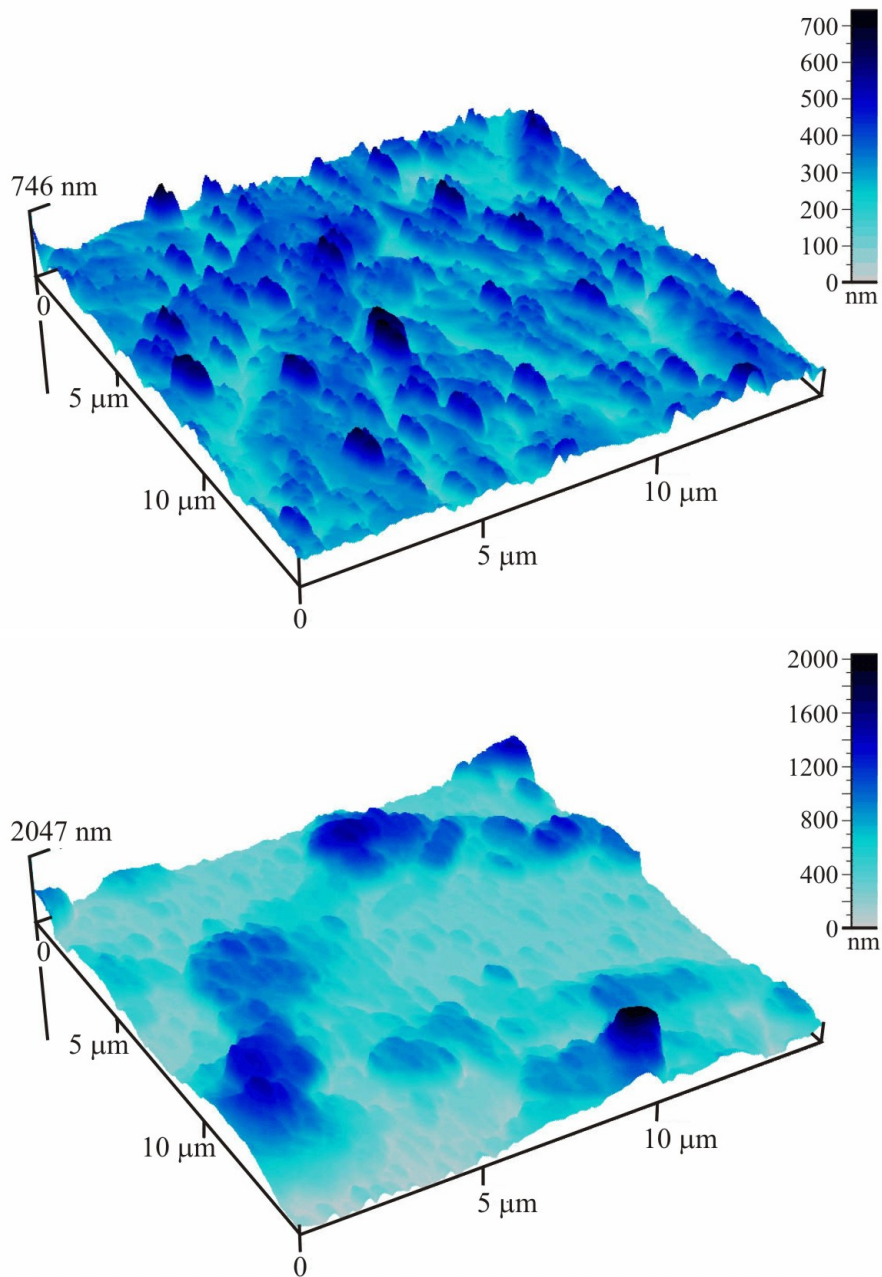


Abbildung 4.59: AFM-Bilder der Oberfläche im Reaktionsbereich vor (oben) und nach (unten) der Anwendung einer Koronaentladung auf eine DRI-Schicht. Man beachte die unterschiedliche Skala der Bilder.

Es sei noch erwähnt, dass eine Messung der Oberflächentemperatur während des Einflusses der Koronaentladung keine Temperaturänderungen ergibt.

In mehreren weiteren Experimenten wird eine transparente Probe zunächst homogen beleuchtet (ein Strahl des Ar^+ -Lasers im Aufbau aus Kap. 3.8). Nach dem Abschalten des Ar^+ -Lasers startet die Anwendung durch die Koronaentladung.

Die folgende Abbildung zeigt das Transmissionsvermögen während eines der Experimente und ein Photo der Probe im Anschluss an den Versuch:

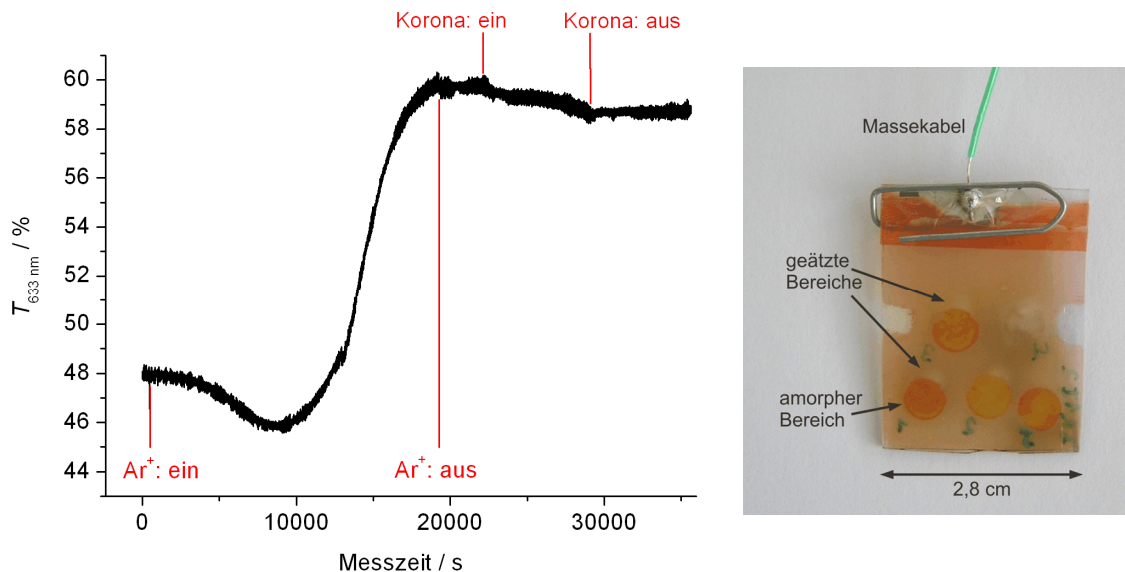


Abbildung 4.60: Links: Transmissionsvermögen einer vorbeleuchteten DR1-Schicht (amorph) unter dem Einfluss einer Koronaentladung in Luft (Parameter: $U = 5 \text{ kV}$, $\lambda = 633 \text{ nm}$, $\alpha = 14,85^\circ$, Polarisation: senkrecht zur Einfallsebene).

Rechts: Photo einer Probe mit mehreren amorphen Bereichen (vorbeleuchtete "Flecke"). Der Reaktionsbereich der Ätzreaktion liegt stets am Rand des amorphen Bereiches.

Das Photo in Abb. 4.60 zeigt, dass das Reaktionsvolumen der Ätzreaktion stets am Rand von amorphen DR1-Bereichen liegt. Das Transmissionsvermögen bleibt unter Anwendung der Koronaentladung nahezu konstant. Dabei liegt der Messfleck des detektierenden Strahls jeweils in der Mitte der beleuchteten Zone der Probe und somit nicht im Reaktionsbereich (Fleckmitte in Abb. 4.60, rechts).

Aus diesen Ergebnissen kann auf die elektrische Leitfähigkeit in beleuchteten und unbeleuchteten Bereichen geschlossen werden. Der (positive) Ionenstrom geschieht offensichtlich von der Koronanadel hin zu den der Spitze am nächsten gelegenen unbeleuchteten Bereichen. Dies ist der Fall, wenn das elektrostatische Potential dieser Bereiche unter dem der beleuchteten Bereiche liegt, denn positive Ladungsträger streben zu Orten mit niedrigerem Potential. Damit sind die Potentialdifferenz $U = \phi_2 - \phi_1$ und nach $U = R \cdot I^6$ der Widerstand zwischen Probenoberfläche und Substrat in polykristallinen Bereichen niedriger als in beleuchteten (s. Abb. 4.59).

⁶ Es wird Ohm'sches Verhalten der Schichten angenommen.

Daraus folgt mit $R = L / (\sigma A)$ (L = Leiterlänge, A = Leiterquerschnitt), dass die elektrische Leitfähigkeit σ in polykristallinen Bereichen höher ist als in beleuchteten (s. Abb. 4.61 und Kap. 5.3) [Demtröder1999].

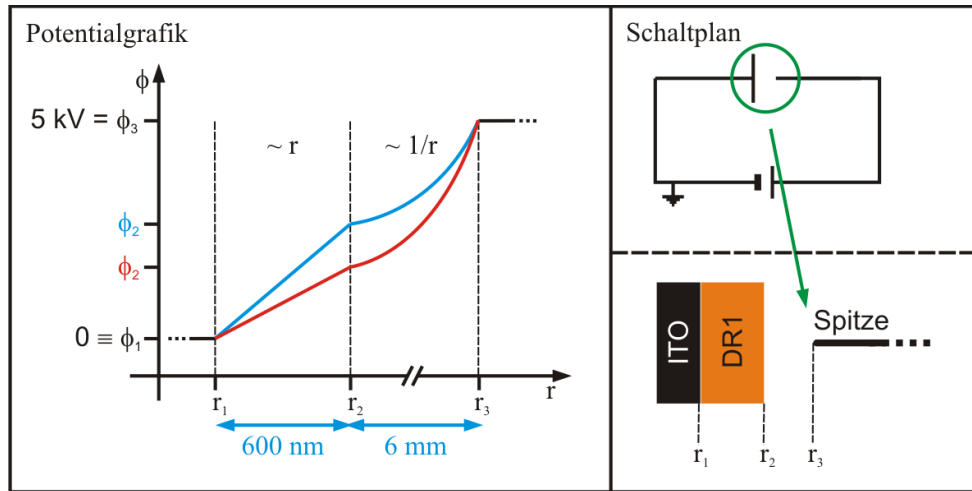


Abbildung 4.61: Links: Potentialverläufe zwischen Spitze der Koronanadel und ITO-Substrat. Es wird eine kugelförmige Spitze und Ohm'sches Verhalten der DR1-Schicht vorausgesetzt. Rechts: Schaltplan (oben) und System Probe/Spitze in höherer Auflösung (unten).

Positionen: r_1 = Grenzfläche ITO/DR1, r_2 = DR1-Oberfläche, r_3 = Spitze der Koronanadel.

Kapitel 5

Entwicklung und Fixierung holographischer Gitter in konzentrierten Schichten

5.1 Thermische Entwicklung

Die thermische Stabilität von DR1-Schichten kann durch Beleuchtungsvorgänge gesteigert werden (s. Kap. 4.4.4). Dieser Effekt könnte genutzt werden, um die Modulationstiefe von holographischen Oberflächenreliefgittern zu steigern. Dabei sollte das Material beim Erhitzen in unbeleuchteten Bereichen verdampfen:

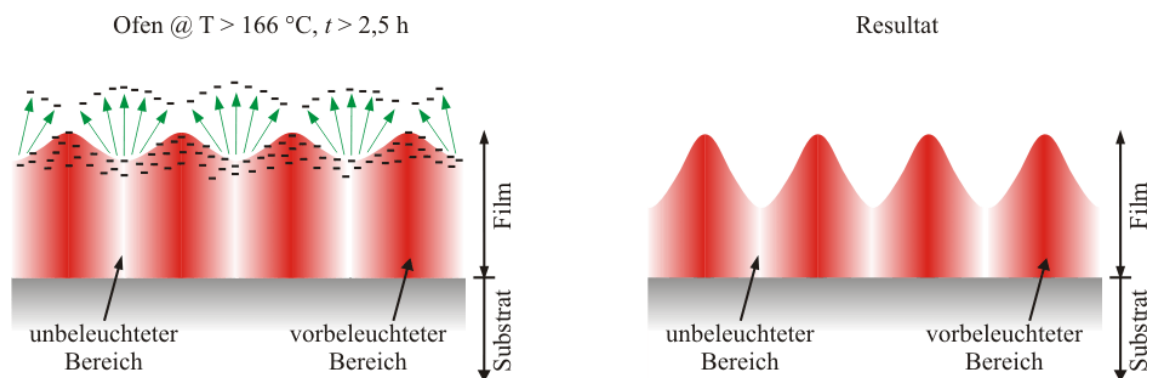


Abbildung 5.1: Schematischer Querschnitt durch eine Probe mit Oberflächenreliefgitter. Veranschaulichung der Idee zur Steigerung der Beugungseffizienz durch thermische Nachentwicklung. Links: Probe während der thermischen Nachentwicklung im Ofen. Rechts: Probe nach thermischer Entwicklung mit erhöhter Modulationstiefe des Reliefgitters.

Im Experiment kann diese Idee nicht realisiert werden. Nach der thermischen Entwicklung ist der Gitterfleck zwar noch zu sehen, Beugungsreflexe können jedoch nicht mehr detektiert werden. Eine anschließende genauere Untersuchung der Probenoberfläche liefert folgende Ergebnisse:

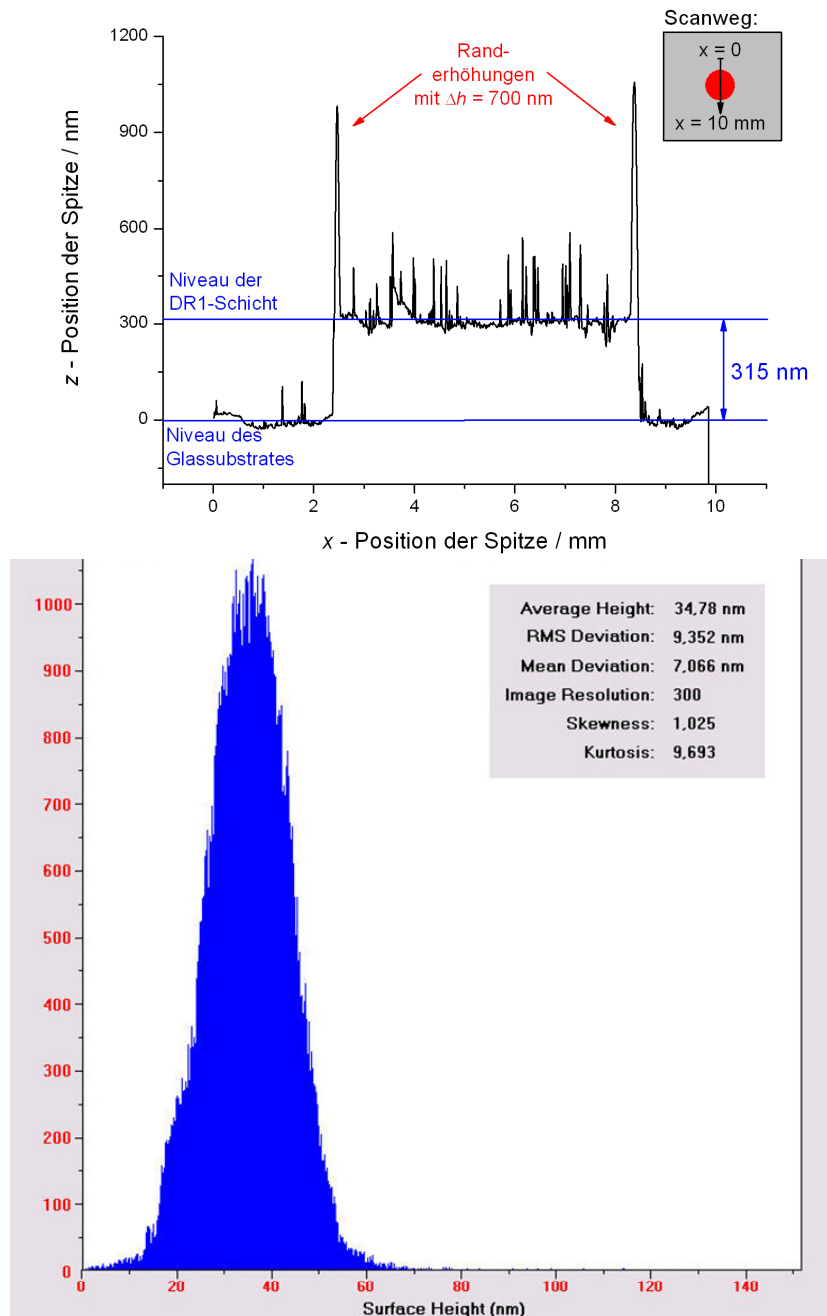


Abbildung 5.2: Oben: Dektak-Messung über die nach der thermischen Entwicklung verbliebene Schicht. Die Schichtdicke hat von ursprünglich 600 nm auf 315 nm abgenommen. Am Schichtrand haben sich Wülste mit einer Höhe von $\Delta h \approx 700$ nm relativ zur DR1-Oberfläche gebildet.

Unten: Histogramm einer AFM-Aufnahme der Probenoberflächen nach dem Temperprozess. Die Oberflächenrauigkeit ist auf $RMS < 10$ nm abgesunken.

Durch einen Dektak-Scan lässt sich eine Abnahme der Schichtdicke um etwa die Hälfte ihres Ausgangswertes und die Bildung von Randwülsten mit einer Höhe von $\Delta h \approx 700$ nm relativ zur DR1-Oberfläche nachweisen (s. Abb. 5.2, oben). Eine AFM-Aufnahme in der Mitte des Gitterbereichs zeigt eine sehr planare Struktur mit geringer Modulationstiefe (s. Abb. 5.2, unten, RMS < 10 nm¹).

5.2 Chemische Entwicklung

Beleuchtete DR1-Schichten zeigen laut Kap. 4.4.4 eine erhöhte chemische Stabilität. Dieser Effekt kann genutzt werden, um die Modulationstiefe von Oberflächenreliefgittern zu steigern. Durch Eintauchen in ein Acetonbad werden unbeleuchtete Bereiche gelöst, während belichtete Bereiche auf dem Substrat verbleiben. Das sollte zu einer Erhöhung der Modulationstiefe des Reliefs und damit zu einem Anstieg des Beugungswirkungsgrades führen.

Zur chemischen Entwicklung wird eine Probe, die mehrere Gitter verschiedener Einschreibzeiten enthält (s. Kap. 4.4.2.2, Einschreibkurven s. Abb. 4.53), kurzzeitig in ein Acetonbad getaucht (s. Abb. 5.3, links). Der Vorgang wird wiederholt, bis die DR1-Schicht in unbeleuchteten Bereichen gelöst ist. In beleuchteten Bereichen wird vor und nach dem Entwicklungsvorgang für alle "Spots" die Beugungseffizienz 1. Ordnung in Transmission gemessen. Das Ergebnis zeigt die folgende Abbildung:

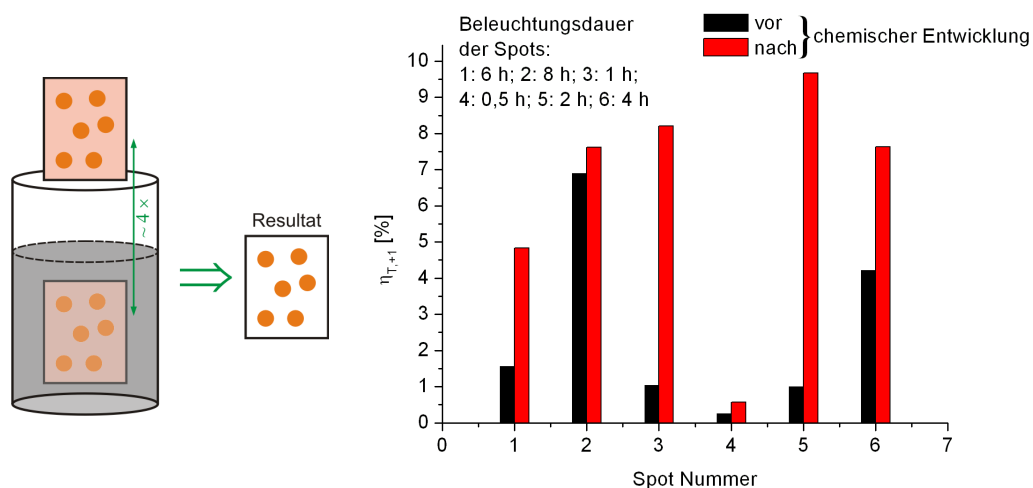


Abbildung 5.3: Links: Schema zur Durchführung der chemischen Entwicklung holographischer Gitter im System Glas/600 nm DR1. Nach den Tauchvorgängen ist die Schicht in unbeleuchteten Regionen vollständig vom Glassubstrat gelöst, nur noch die Spots sind zu erkennen.

Rechts: Beugungseffizienzen 1. Ordnung in Transmission vor und nach der chemischen Entwicklung.

¹ vgl. Kap. 4.4.2.1: Der bislang kleinste RMS-Wert einer DR1-Oberfläche wurde durch homogene Beleuchtung erzielt und liegt bei RMS > 30 nm.

Die Beugungseffizienz 1. Ordnung in Transmission steigt in allen Fällen an. Proben mit Belichtungszeiten von 1-2 h (Spot 3 und 5 in Abb. 5.3) weisen prozentual den größten Zuwachs auf. Einen Aufschluss über die Ursache des Anstiegs von η geben AFM-Aufnahmen in der Mitte der Spots vor und nach der chemischen Entwicklung:

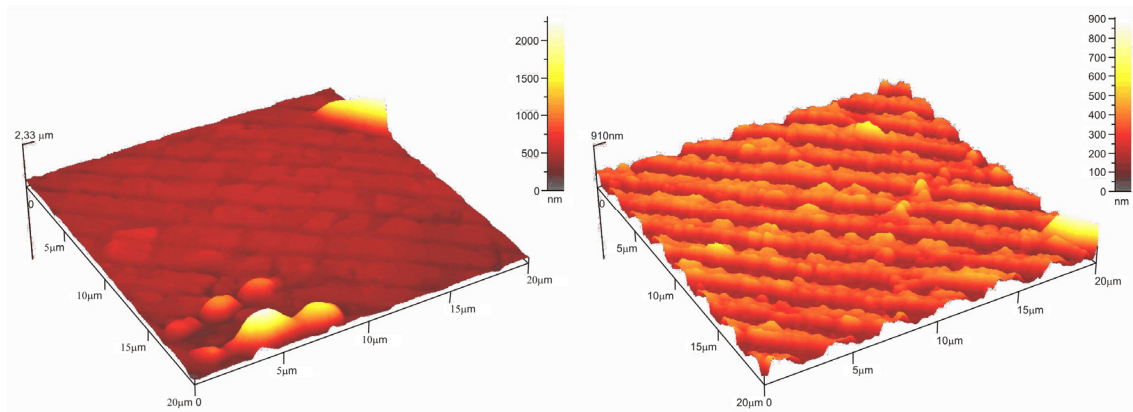


Abbildung 5.4: AFM-Aufnahmen des Gitterspots 3 vor (links) und nach (rechts) der chemischen Entwicklung. Man beachte den unterschiedlichen Maßstab der Bilder.

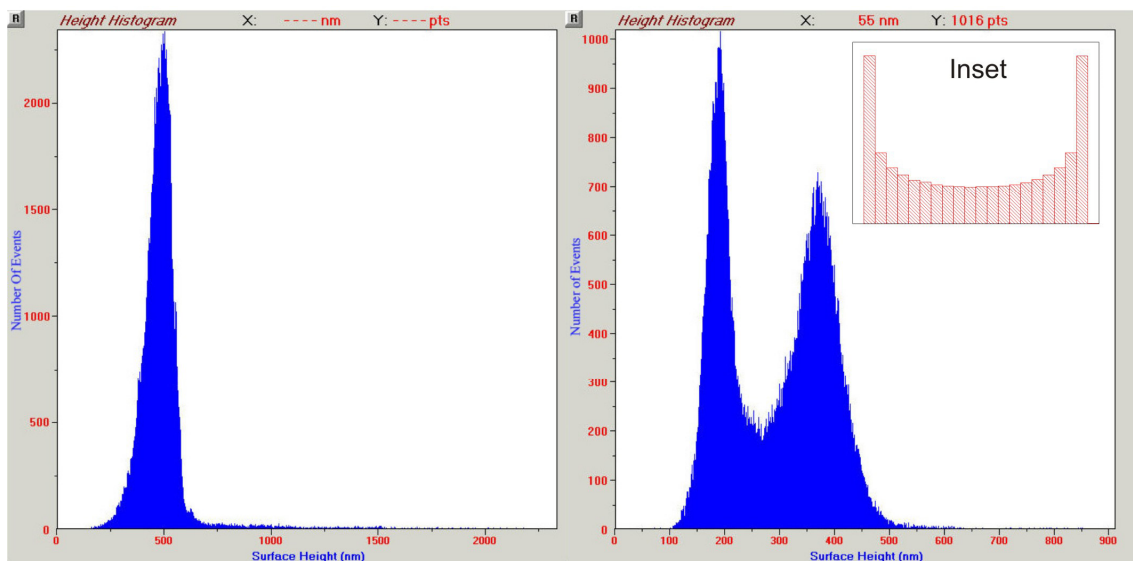


Abbildung 5.5: Histogramm der AFM-Aufnahmen in Gittermitte des 3. Spots vor (links) und nach (rechts) der chemischen Entwicklung. Inset: Histogramm eines idealen kosinusförmigen Oberflächenreliefgitters.

Ein Vergleich der AFM-Aufnahmen liefert zwei Gründe für den Anstieg der Beugungseffizienz. Zum einen beträgt die Modulationstiefe des oben gezeigten Beispiels nach der chemischen Entwicklung $\Delta h_{\text{ModTiefe}} = (371 - 185) \text{ nm} = 186 \text{ nm}$ (Abstand der Maxima auf der Abszisse, s. Abb. 5.4 und 5.5, rechts). Im Histogramm der Aufnahme vor der chemischen Entwicklung können die Maxima nicht aufgelöst werden, was auf eine sehr geringe Modulationstiefe des Reliefs schließen lässt (s. Abb. 5.4 und 5.5, links).

Zum anderen findet eine Glättung der Oberfläche statt, was geringere Streuverluste in den Beugungsordnungen zur Folge hat. Ein Maß für die Oberflächenrauigkeit (R) ist durch die gesamte Breite des Histogramms (Δh_{Breite}) abzüglich der Modulationstiefe ($\Delta h_{\text{ModTiefe}}$) gegeben. Im Idealfall ist $R = 0$ (s. Inset in Abb. 5.5). Für das Probenbeispiel ergeben sich folgende Werte:

$$\begin{aligned} \text{vor der Entwicklung: } R &= 2330 \text{ nm} - 0 = 2,33 \text{ } \mu\text{m}, \\ \text{nach der Entwicklung: } R &= 912 \text{ nm} - 185 \text{ nm} = 0,73 \text{ } \mu\text{m}. \end{aligned} \tag{5.1}$$

5.3 Entwicklung durch Anwendung einer positiven Koronaentladung in Luft

Unbeleuchtete DR1-Schichten besitzen eine höhere elektrische Leitfähigkeit als im beleuchteten Zustand (s. Kap. 4.4.4). Diese Tatsache kann genutzt werden, um die Modulationstiefe von Oberflächengittern und damit deren Beugungswirkungsgrad zu steigern. Die Idee dabei ist, dass eine Probe zunächst holographisch belichtet wird, damit ein periodisches Muster der elektrischen Leitfähigkeit σ entsteht. Im zweiten Schritt wird das Gitter unter dem Einfluss der Koronaentladung entwickelt. In Bereichen mit hohen Werten für σ wird das Material weggeätzt und die Modulationstiefe steigt.

In zwei aufeinander folgenden Experimenten mit gleichem Beleuchtungsablauf wird der Beugungswirkungsgrad eines Gitters einmal ohne und einmal unter dem Einfluss einer positiven Koronaentladung in Luft gemessen (s. Abb. 5.6, oben):

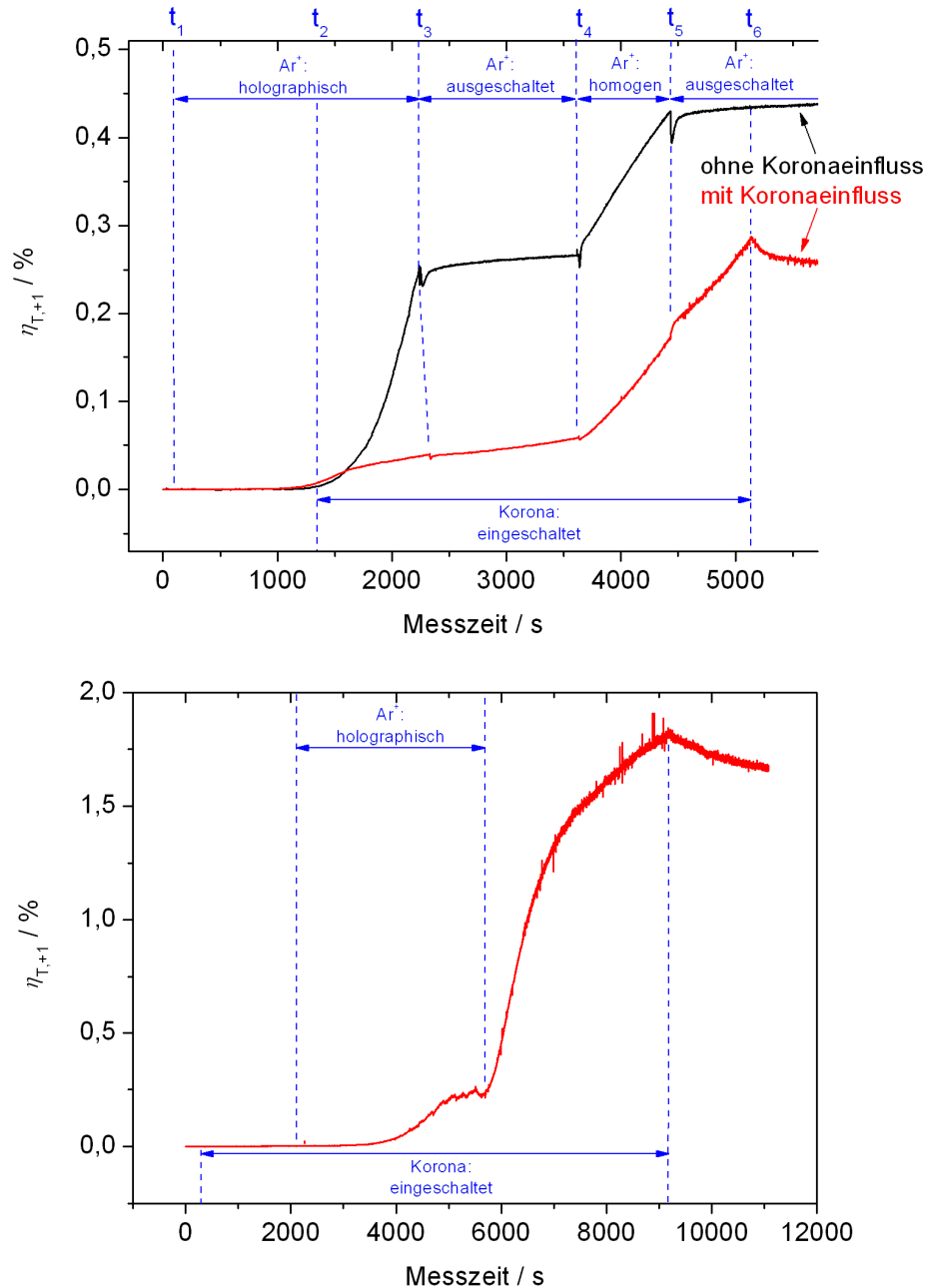


Abbildung 5.6: Beugungswirkungsgrad 1. Ordnung in Transmission zur Detektierung des Einschreibvorganges holographischer Gitter mit (rote Graphen) und ohne (schwarzer Graph) den Einfluss einer positiven Koronaentladung in Luft. Einschreibparameter: $\lambda = 488 \text{ nm}$, $\Lambda = 2 \text{ }\mu\text{m}$, Polarisation: senkrecht zur Zeichenebene (s. Abb. 3.18), $I = 495 \text{ mW/cm}^2$ pro Strahl. Detektierungsparameter: $\lambda = 633 \text{ nm}$, $\alpha \approx 20^\circ$, Polarisation: senkrecht zur Zeichenebene. Parameter der Korona: Oben: $U = 6 \text{ kV}$, $\Delta = 8 \text{ mm}$. Unten: $U = 6 \text{ kV}$, $\Delta = 6 \text{ mm}$.

Zum Zeitpunkt t_1 wird das holographische Lichtmuster eingeschaltet. In der Folge steigt der Beugungswirkungsgrad an. Bei t_2 wird für den Fall des roten Graphen die Koronaentladung hinzugeschaltet. Dies führt zu einem Abflachen von η , was nach Kap. 4.4.4 mit einer Erhöhung der Oberflächenrauigkeit und damit verbundenen erhöhten Streuverlusten im detektierenden Licht erklärt werden kann. Hier wirkt sich die Koronaentladung hemmend auf den Wachstumsprozess aus.

Zum Zeitpunkt t_3^2 wird das einschreibende Lichtmuster ausgeschaltet. In der Folge wirkt die Koronaentladung verstärkend: Während der Graph im Falle der schwarzen Kurve abflacht, steigt der Beugungswirkungsgrad gemäß der roten Kurve an. Der Effekt wird umso deutlicher, wenn das holographische Lichtmuster im Vorfeld länger auf die Probe einwirkt (s. Abb. 5.6, unten). Hier beträgt die Einwirkzeit $\Delta t_2 = 3600$ s, im Gegensatz zu $\Delta t_1 = t_2 - t_1 = 1252$ s für den Graphen in der oberen Abbildung.

Die Erklärung für den Anstieg des Beugungswirkungsgrades liegt in der steigenden Modulationstiefe des Oberflächenreliefs. Denn in beleuchteten amorphen (R_a) und unbeleuchteten polykristallinen (R_{pk}) Bereichen bilden sich verschiedene Widerstände aus³ (s. Abb. 5.7, auch Kap. 4.4.4, Abb. 4.61):

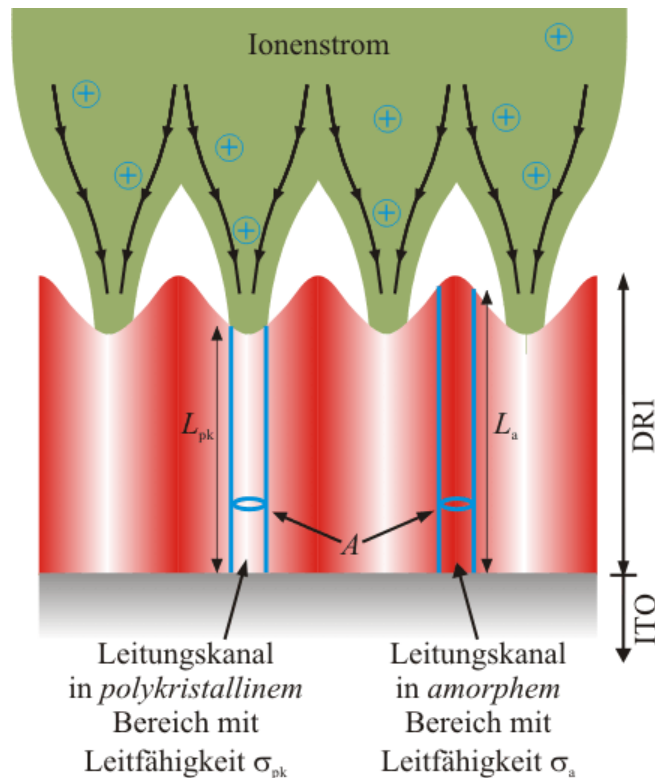


Abbildung 5.7: Modell zur Veranschaulichung der Entwicklung holographischer Gitter unter Einwirkung einer positiven Koronaentladung in Luft.

² Der Zeitpunkt t_3 unterscheidet sich in beiden Messungen leicht, das holographische Lichtmuster wurde im Falle der zur roten Kurve gehörenden Messung etwas später ausgeschaltet.

³ Aus Gründen der Verständlichkeit geschieht hier ein Vorgriff auf Kap. 7.3: Unbeleuchtete DR1-Schichten sind polykristallin, beleuchtete Bereiche amorph.

Im Modell liegen Oberflächengitter und holographisches Lichtmuster in Phase (s. Kap. 2.3.2, Gl. 2.40). Die Leitungskanäle durch die DR1-Schicht zum ITO-Substrat sind in amorphen Bereichen länger als in polykristallinen Bereichen ($L_a > L_{pk}$). Zudem gilt laut Kap. 4.4.4 für die elektrische Leitfähigkeit: $\sigma_a < \sigma_{pk}$. Daraus folgt für den elektrischen Widerstand

$$R_a = \frac{L_a}{\sigma_a A} > \frac{L_{pk}}{\sigma_{pk} A} = R_{pk} . \quad (5.2)$$

Der Ionenstrom führt zu den Bereichen mit niedrigerem elektrischen Widerstand. Dort finden die Ätzprozesse statt. Diese führen zu einer Verkürzung der effektiv genutzten Leiterkanäle in den polykristallinen Bereichen und zu einer weiteren Erniedrigung von R_{pk} . In Abb. 5.6 ist die holographische Belichtungszeit im unten dargestellten Experiment länger und dementsprechend der Kontrast des elektrischen Widerstands größer. Daraus resultiert ein deutlicherer Entwicklungseffekt.

Abschließend soll der Vollständigkeit halber der weitere Verlauf der Kurven in Abb. 5.6, links, erläutert werden.

Bei t_4 wird ein Strahl im holographischen Aufbau eingeschaltet, so dass die Probe einem homogenen Lichtmuster ausgesetzt ist. In beiden Fällen führt dies zu einer Erhöhung des Beugungswirkungsgrades, was laut Kapitel 4.4.2.1 mit einer Verminderung der Oberflächenrauigkeit und damit verbundenen geringeren Streuverlusten erklärt werden kann.

Im Zeitintervall $[t_5 ; t_6]$ ist in beiden Fällen das einschreibende Lichtmuster ausgeschaltet. Durch die Anwendung der Koronaentladung finden eine Entwicklung des Reliefanteils des holographischen Gitters und damit ein Anstieg von η statt.

Zum Zeitpunkt t_6 wird die Koronaentladung ausgeschaltet. Man erkennt im zugehörigen Graphen in Abb. 5.6 eine endliche Relaxation des Beugungswirkungsgrades. Das könnte mit einer Polung der Moleküle entlang den Feldlinien des elektrischen Feldes zwischen den an der Oberfläche adsorbierten positiven Ionen und der geerdeten ITO-Schicht zusammenhängen (s. Abb. 5.8).

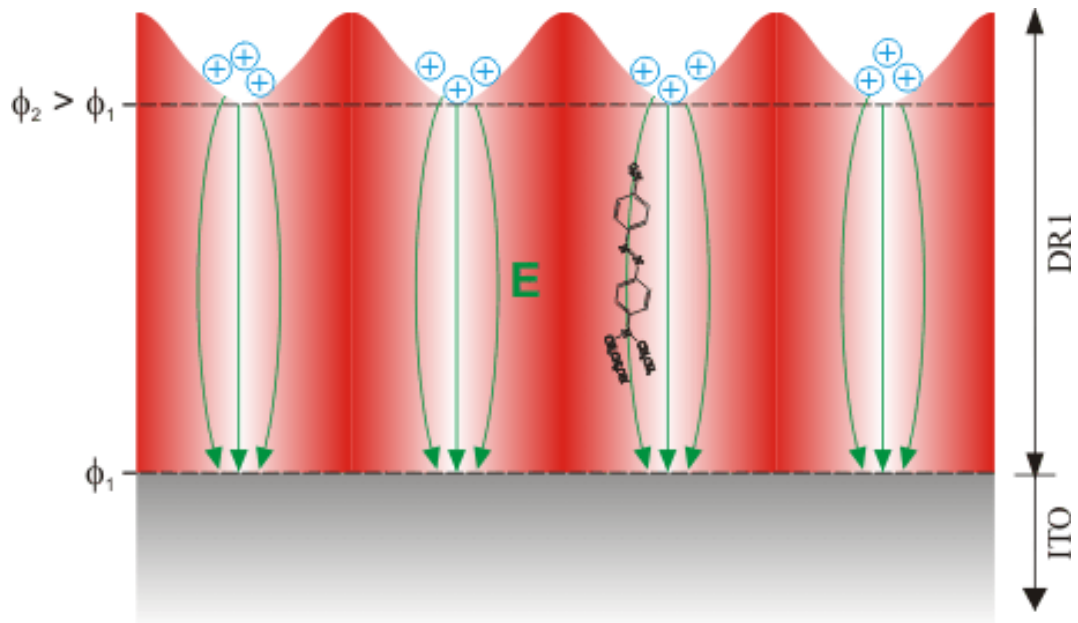


Abbildung 5.8: Ausbildung eines elektrischen Feldes entlang den Leitungs-
kanälen in polykristallinen Bereichen. Die Chromophore richten sich den
Feldlinien entlang aus.

Wird die Hochspannung ausgeschaltet, versiegt der Ionenstrom. Das elektrische Feld und damit das Orientierungsmuster der DR1-Moleküle verschwindet. Damit relaxiert laut Kap. 4.4.2.2 ein Anteil des Brechungsindexgitters.

Kapitel 6

Anwendungen

6.1 Integrierte Optik I: Ein opto-optischer Schalter

Die schnelle Ansprechzeit und Relaxation von Guest/Host-Systemen in Bezug auf holographische Interferenzmuster kann genutzt werden, um Beugungsmuster ein- und auszuschalten. Um das zu zeigen, wird eine Probe Glas/ $\sim 5 \mu\text{m}$ PMMA:DR1 (4 wt%) hergestellt und holographisch beleuchtet (s. Kap. 3.7). Dabei wird das Licht zyklisch 30 Mal an- und ausgeschaltet. Der Beugungswirkungsgrad verläuft wie folgt:

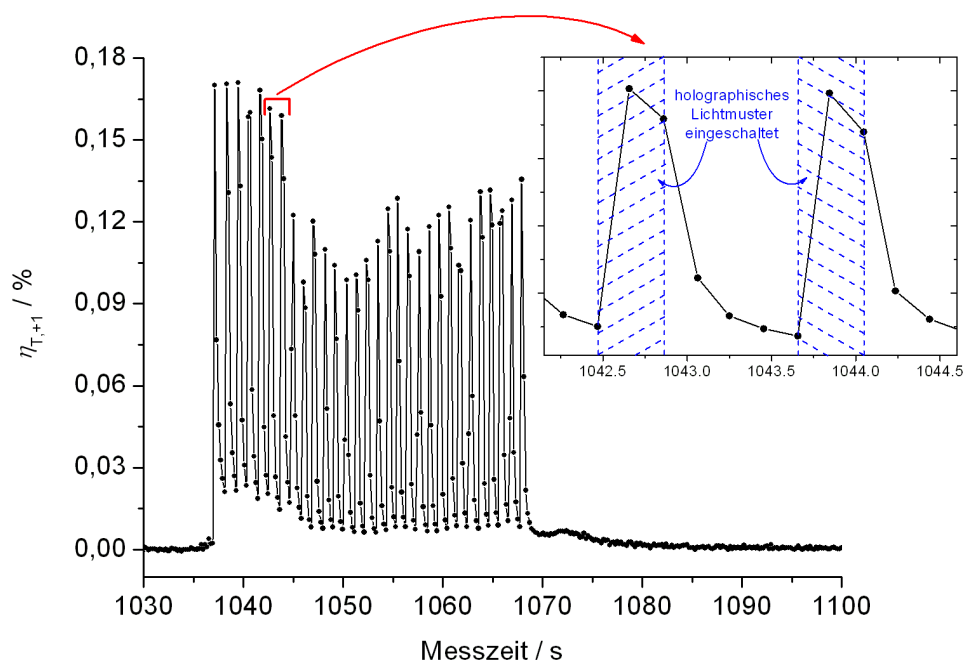


Abbildung 6.1: Zum opto-optischen Schalter aus dem Guest/Host-Polymer PMMA:DR1 (4 wt%).

In der Literatur sind mit diesem Materialsystem am Beispiel der Funktionsweise eines elektro-optischen Modulators Brechungsindexänderungen im THz-Bereich bereits nachgewiesen [Lee2002]. Dies würde einer Ansprechzeit von $\tau_{n,1} = 1$ ps entsprechen.

6.2 Integrierte Optik II: Ein Gitterkoppler für einen Schichtwellenleiter

In diesem Kapitel wird ein Gitterkoppler aus einem holographischen Gitter in einer 600 nm DR1-Schicht vorgestellt und die Funktionsweise erläutert.

Im ersten Versuchsschritt wird aus einer Lösung 20 g P α MS (P α MS = Poly- α -Methylstyrol) / 40 ml α MS (α MS = α -Methylstyrol) durch Spin-Coating (1000 rpm, 10 s) und anschließende Trocknung ein Schichtwellenleiter Glas/P α MS/Luft hergestellt. Anschließende m-Linien - Spektroskopie liefert das Modenspektrum, den Brechungsindex und die Schichtdicke (Versuchsaufbau s. Kap. 3.1.3):

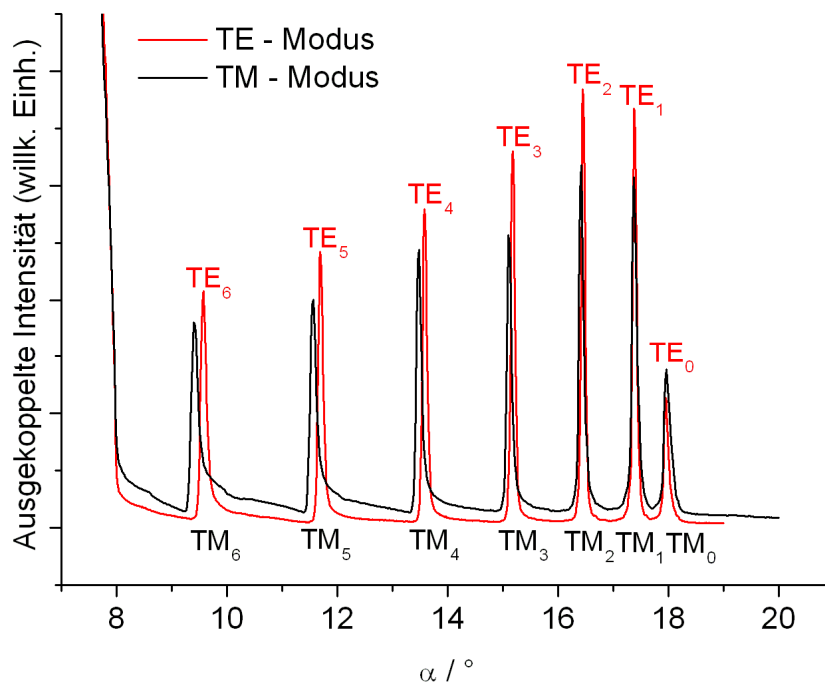


Abbildung 6.2: Modenspektrum eines Schichtwellenleiters aus Glas/P α MS/Luft. Die P α MS-Schicht hat die Schichtdicke $d = 4,5 \mu\text{m}$ und den Brechungsindex $n_{\text{TE}} = n_{\text{TM}} = 1,602$.

Sowohl im TE- als auch im TM-Modus sind sieben Moden mit dem effektiven Brechungsindex n_{eff} unter den äußeren Winkeln α anregbar (s. Gl. 3.7 und Gl. 3.10):

| Modenindex | $\alpha_{\text{TE}} [^\circ]$ | $n_{\text{eff,TE}}$ | $\alpha_{\text{TM}} [^\circ]$ | $n_{\text{eff,TM}}$ |
|------------|-------------------------------|---------------------|-------------------------------|---------------------|
| 0 | 17,95 | 1.60053 | 17,96 | 1.60061 |
| 1 | 17,38 | 1.59577 | 17,37 | 1.59569 |
| 2 | 16,45 | 1.58789 | 16,42 | 1.58754 |
| 3 | 15,18 | 1.57689 | 15,11 | 1.57627 |
| 4 | 13,58 | 1.56265 | 13,48 | 1.56175 |
| 5 | 11,69 | 1.5453 | 11,55 | 1.54399 |
| 6 | 9,57 | 1.52516 | 129,41 | 1.52361 |

Tabelle 6.1: Modenprofil eines P α MS-Schichtwellenleiters.

Der im Aufbau der m-Linien - Spektroskopie verwendete Prismenkoppler wird im Folgenden durch einen Gitterkoppler ersetzt. Zu diesem Zweck bedeckt man die Hälfte der P α MS-Schicht durch Aufdampfen mit einer Schicht 600 nm DR1. Am Rand der Schicht wird gemäß dem in Kap. 3.7 beschriebenen Versuchsaufbau ein holographisches Gitter in die Oberfläche eingeschrieben (Einschreibparameter: $\Lambda = 600$ nm, $I = 495$ mW/cm² pro Strahl, $\Delta t = 6$ h 25 min (Einschreibdauer), Polarisation senkrecht zur Zeichenebene, s. Abb. 3.18). Die Beugungseffizienz für rotes Licht kann dabei nicht detektiert werden, da für $\Lambda = 600$ nm im roten Bereich kein Beugungsreflex entsteht ("blindes Einschreiben"). Die folgende Abbildung zeigt ein Photo der Probe:

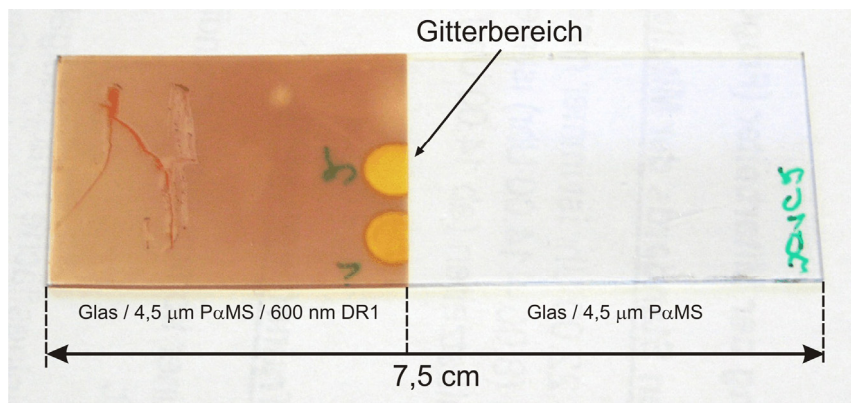


Abbildung 6.3: Photo einer Probe mit einem Dreischicht- und einem Zweischichtsystem. Im Grenzbereich befindet sich ein holographisches Gitter mit der Gitterkonstanten $\Lambda = 600$ nm mit Gittervektor senkrecht zur Grenzfläche.

An dieser Probe wird das Modenspektrum erneut aufgenommen. Als Koppler dient jetzt das Gitter in der DR1-Schicht. Die folgende Abbildung zeigt den verwendeten Versuchsaufbau und das Resultat:

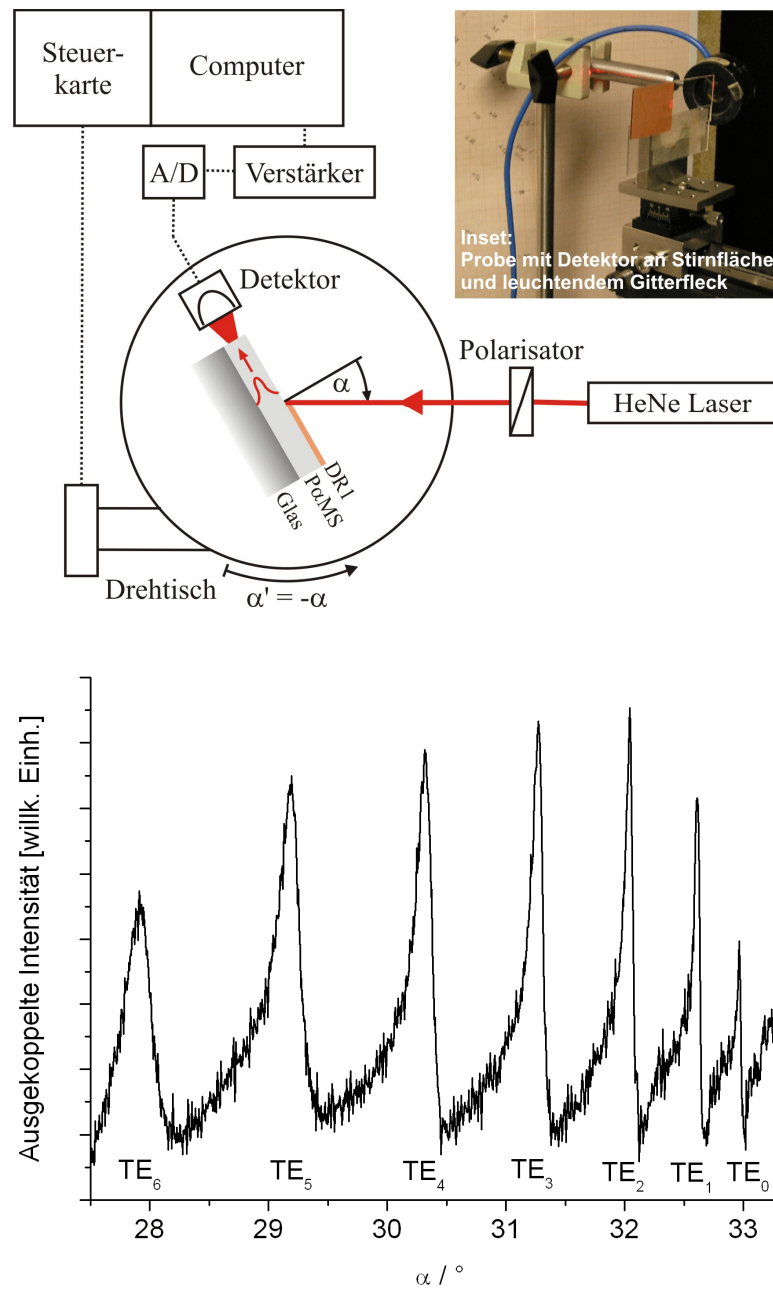


Abbildung 6.4: Oben: Versuchsaufbau zur Messung des Modenspektrums eines PaMS-Wellenleiters mit Hilfe eines Gitterkopplers. Zur Detektierung wird die Intensität des aus der Stirnfläche auskoppelnden Lichtes gemessen. Unten: Messergebnis des Modenspektrums für den TE-Fall.

Alle Moden des Wellenleiters können über das Gitter eingekoppelt und detektiert werden. Mit Hilfe von Gl. 3.12 aus Kap. 3.1.2 wird aus der Gitterkonstanten¹ und dem Einfallswinkel α der effektive Brechungsindex der jeweiligen Mode berechnet. Vorausgesetzt wird dabei die Einkopplung durch die Beugungsordnung $p = 1$. Die folgende Tabelle fasst die Ergebnisse zusammen:

| Modenindex | α_{TE} [°] | $n_{\text{eff,TE}}$ | α_{TM} [°] | $n_{\text{eff,TM}}$ |
|------------|-------------------|---------------------|-------------------|---------------------|
| 0 | 32,965 | 1,59929 | 33,092 | 1,60115 |
| 1 | 32,615 | 1,59415 | 32,773 | 1,59647 |
| 2 | 32,045 | 1,58574 | 32,28 | 1,58922 |
| 3 | 31,275 | 1,5743 | 31,553 | 1,57844 |
| 4 | 30,32 | 1,55998 | 30,597 | 1,56415 |
| 5 | 29,195 | 1,54293 | 29,51 | 1,54772 |
| 6 | 27,915 | 1,5233 | 28,401 | 1,53078 |

Tabelle 6.2: Modenspektrum des PaMS-Wellenleiters, gemessen mit Gitterkoppler.

Ein Vergleich mit den durch Prismenkopplung gemessenen Werten ergibt prozentuale Abweichungen kleiner als 0,5 %.

6.3 Integrierte Optik III: Ein Streifenwellenleiter

Die chemische Stabilität amorpher DR1-Schichten auf Glas kann zur Herstellung eines Streifenwellenleiters genutzt werden. Zu diesem Zweck wird ein Schichtsystem Glas/1300 nm DR1 am nicht aufgeweiteten Laserstrahl des Ar⁺-Lasers unter senkrechtem Lichteinfall vorbeigeführt, so dass ein beleuchteter Streifen mit der Breite $d \approx 200 \mu\text{m}$ (Durchmesser des Laserstrahls) entsteht (s. a. Abb. 4.45). Nach dem Beleuchtungsvorgang wird die Probe zur thermischen Entwicklung mehrmals in ein Acetonbad getaucht. Die folgende Abbildung zeigt Photos der Probe vor und nach dem Tauchgang sowie eine Skizze der Struktur des Schichtwellenleiters:

¹ Hier wird mit der Gitterkonstanten $\Lambda = 599 \text{ nm}$ gerechnet.

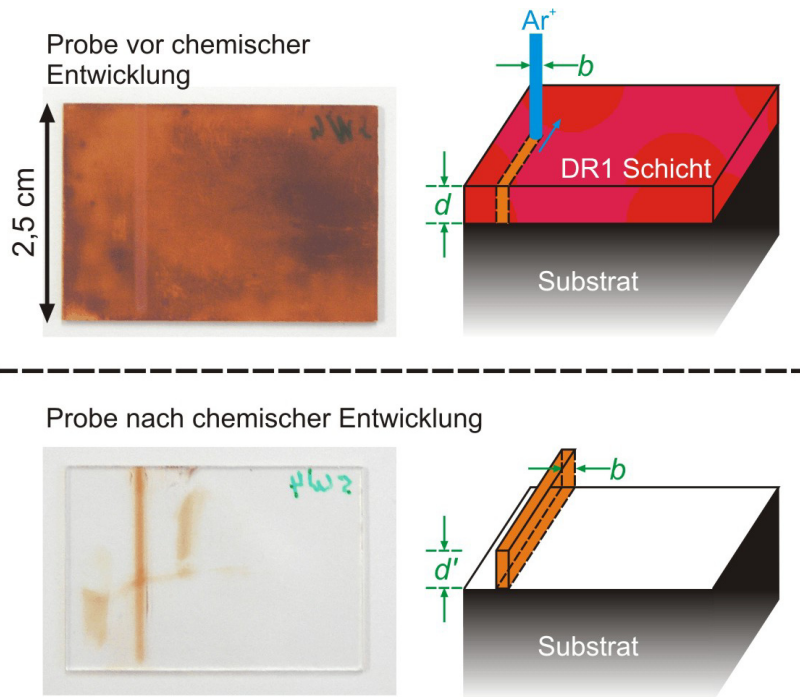


Abbildung 6.5: Herstellung eines Streifenwellenleiters der Dicke $d' \leq d = 1300 \text{ nm}$ und Breite $b = \varnothing(\text{Ar}^+) = 200 \text{ }\mu\text{m}$.

Aus Zeitgründen wurde im Rahmen dieser Arbeit der entstandene Wellenleiter im Hinblick auf sein Modenprofil nicht mehr näher untersucht.

6.4 Photomechanik: Lichtinduzierte Bewegung einer optischen Faser

Polymere Lösungen oder Festkörper, die photoempfindliche Moleküle enthalten, können sich unter Lichteinwirkung zusammenziehen [Finkelmann2001, Hogan2002, Li2003, Ikeda2003]. Yu et al. berichten z.B. von einer Folie aus einem Azo-Seitenkettenpolymer, die mit linear polarisiertem Licht in beliebige Richtungen verbogen und mit unpolarisiertem Licht wieder geglättet werden kann [Yu2003]. In diesem Kapitel soll gezeigt werden, dass dieser Effekt auch bei leicht biegbaren Proben auftritt, die eine Deckschicht aus DR1 enthalten.

Zunächst begradigt man eine kommerziell erhältliche Kunststofffaser (Kerndurchmesser $500 \text{ }\mu\text{m}$) im Ofen ($24 \text{ h @ } 50 \text{ }^\circ\text{C}$) und entfernt den Mantel an einem Ende. Danach wird der Kern mit einer 600 nm Schicht DR1 halbseitig bedampft. Die Faser wird dann so in den Versuchsaufbau gesetzt, dass das bedampfte Ende frei beweglich ist (s. Abb. 6.6). Ein Silikonschlauch und eine Irisblende dienen dabei als Fixiereinheit. Mit einem Ar^+ -Laser wird die DR1 Schicht beleuchtet (Strahldurchmesser 6 mm) und eine CCD-Kamera detektiert die Bewegung des Faserendes. Als Lichtquelle dient dabei eine Weißlicht-LED (s. Abb. 6.6).

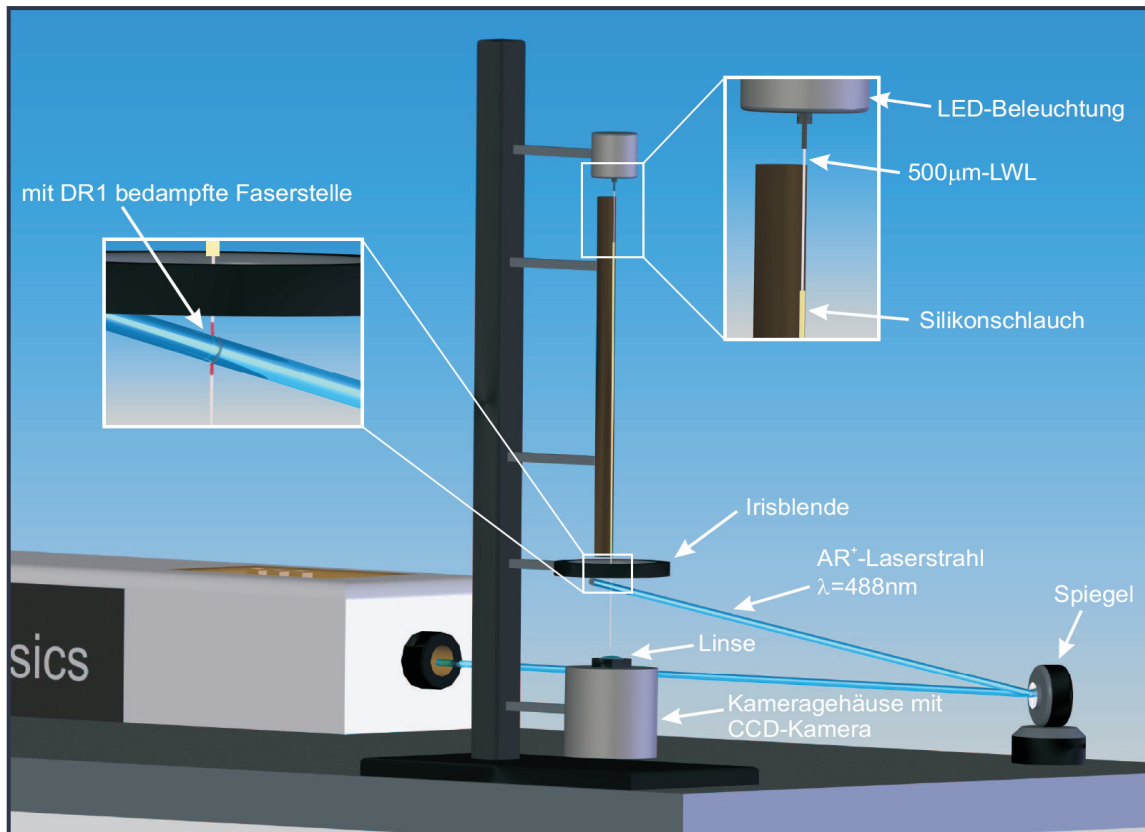


Abbildung 6.6: Versuchsaufbau zum photomechanischen Faserexperiment [Verpoort2005].

Sobald man den Ar⁺-Laser einschaltet, beobachtet man eine Bewegung des Faserendes in Richtung der nicht bedampften Seite. Eine maximale Verbiegung ist nach etwa 0,7 s erreicht. Nach Abschalten des Ar⁺ - Lasers relaxiert die Faser in einer Zeit $< 0,1 \text{ s}$ in ihren Ausgangszustand (s. Abb. 6.7). Die Bewegung der Faser kann mit einem Zusammenziehen der DR1-Schicht unter Lichteinwirkung erklärt werden. Im Unterschied zum Verhalten der Polymerfolien im Bericht von Yu et al. ist die Auslenkung der Faser hier jedoch reversibel [Yu2003].

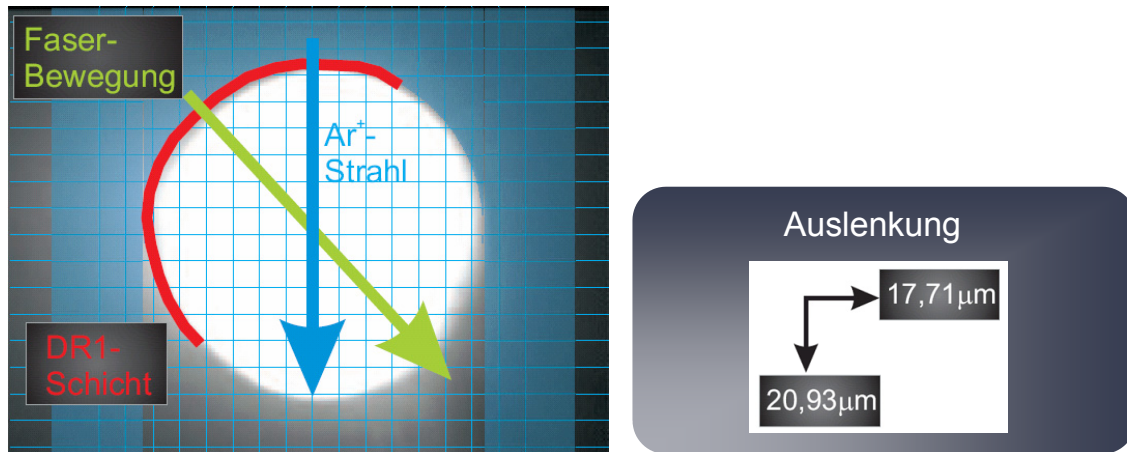


Abbildung 6.7: Links: Beleuchtungsrichtung und Bewegungsrichtung des Faserendes. Rechts: Maximal erzielte Auslenkung [Verpoort2005].

Um den Einfluss anderer Effekte ausschließen zu können, werden weitere Experimente durchgeführt. Dabei bleibt eine Beleuchtung der Faser an unbedampften Stellen ebenso wirkungslos wie eine Belichtung an einer geschwärzten Stelle (Ausschluss thermischer Einflüsse).

Kapitel 7

Diskussion und Ausblick

7.1 Optisch induzierte Phänomene in Guest/Host-Polymeren

Das PMMA:DR1-Guest/Host-Polymer findet in der Literatur zahlreiche Erwähnungen [[Shimizu2007, Bian2002, Zhang2002, Blanche2000, Hattori2000, Jia2000, Wu2000, Barrett1995, Saibi1993, Shen1991], daher wird nur kurz auf das Probenherstellungsverfahren und die Schichteigenschaften eingegangen (s. Kap. 4.1.1). Dennoch nimmt das System eine zentrale Stellung in dieser Arbeit ein, da der Einfluss des Oberflächenreliefgitters bei geeigneter Probenzusammensetzung und entsprechenden Versuchsvoraussetzungen ein- und ausschaltbar ist. Auf diese Weise erfährt man viel über duale holographische Gitter [s. Kap. 4.1.2, Abschnitt (2)].

Zunächst wird ein anschauliches Modell für den Verlauf des Brechungsindex unter dem Einfluss eines holographischen Lichtmusters entwickelt und in mathematische Gleichungen übersetzt (s. Kap. 4.1.2, Abschnitt (3), Abb. 4.6, Gl. 4.1). Mit Hilfe der von Pietsch hergeleiteten Formel (Gl. 2.43) wird dann das Modell durch eine Anpassung der Theorie an das Experiment erfolgreich bestätigt (Abschnitt (4), Abb. 4.9).

In weiteren Experimenten wird das Modell gefestigt [Abschnitt (5)]. Eine Untersuchung der eingehenden Parameter in Abhängigkeit von der Einschreibintensität zeigt dabei

- für $\tau_{n,1}$ den erwarteten Verlauf. Für Intensitäten $I < I_S$ ergibt sich eine Verlangsamung des Orientierungsprozesses. Die Anzahl der pro Zeiteinheit auf die Oberfläche auftreffenden Photonen ist gering, so dass innerhalb der Zeitauflösungsgrenze für die Messung ($\Delta t \geq 0,05$ s) nicht mehr alle DR1-Moleküle in die Ebene senkrecht zur Polarisierung des Lichtes orientiert werden können (s. Abb. 4.10a).
- für $\tau_{n,2}$ den erwarteten Verlauf. Mit ansteigender Intensität nimmt laut Gl. 2.1 auch die Wahrscheinlichkeit der photoinduzierten Rückrelaxation zu. Für Werte $I < I_S$ findet diese kaum noch statt, so dass sich hohe Werte $\tau_{n,2} > 2$ s ergeben (s. Abb. 4.10b).
- für $\tau_{n,3}$ *nicht* den erwarteten Verlauf. Das holographische Lichtmuster ist in dieser Phase ausgeschaltet, $\tau_{n,3}$ sinkt mit zunehmender Intensität (s. Abb. 4.10c). Nach dem Modell sollte die Rückrelaxation statistisch mit einer konstanten Zerfallszeit $\tau_{n,3}$ verlaufen (thermische Relaxation). Es scheint aber, als ob sich die DR1-Moleküle an die eingestrahlte Intensität "erinnern". Dabei könnten thermische Effekte eine Rolle spielen (z.B. Erwärmung und Abnahme der Viskosität der Polymermatrix). In diesem Zusammenhang ergeben sich folgende Fragestellungen: Ist $\tau_{n,3}$ konzentrationsabhängig? Spielt die Polymermatrix eine Rolle?
- für Δn_{\max} den erwarteten Verlauf. Ab einem Intensitätsschwellwert $I > I_S$ bleibt Δn_{\max} nahezu konstant. Alle DR1-Moleküle sind ausgerichtet und eine maximale Umorientierung ist erreicht (s. Abb. 4.11a). Die leichte Abnahme für $I > I_S$ kann mit der Ungenauigkeit des Messsystems erklärt werden ($\Delta t \geq 0,05$ s). Denn für steigende Einschreibintensitäten wird der Zeitraum der Höchstwerte von η zu gering, so dass diese nicht mehr detektiert werden. Eine Messung mit schnellerem Messsystem sollte diese Vermutung bestätigen.
- für Δn_p den erwarteten Verlauf. Bis zur Intensitätsschwelle gilt $\Delta n_{\max} \approx \Delta n_p$. Für höhere Intensitäten findet photoinduzierte Rückrelaxation statt, die Werte für Δn_p fallen ab (s. Abb. 4.11b). Dabei ergibt eine genauere Untersuchung einen Intensitätsschwellwert von $I_S = 33 \text{ mW/cm}^2$, ab dem die photoinduzierte Rückrelaxation einsetzt und der Brechungsindex mit $m = -1,24 \times 10^{-5} / (\text{mW/cm}^2)$ abnimmt (s. Abb. 4.16, unten).

Eine Untersuchung der Abhängigkeit der maximalen Brechungsindexmodulation von der DR1-Konzentration zeigt den erwarteten Verlauf. Δn_{\max} steigt mit der Konzentration, eine Extrapolation für $c \rightarrow 0$ führt zu $\Delta n_{\max} = 0$ (s. Abb. 4.13).

Mit dem Wissen um den Verlauf des Brechungsindex wird im Folgenden die Beugungseffizienz für duale Gitter angepasst, ohne dass ein Gitteranteil vernachlässigt werden muss [s. Kap. 4.1.2, Abschnitt (6), Abb. 4.18 - 4.21]. Dabei wird ein exponentielles Wachstum des Oberflächenreliefanteils angenommen. Somit erhält die von Pietsch hergeleitete Formel (Gl. 2.43) eine experimentelle Bestätigung, denn mit den in Kap. 2.3 vorgestellten älteren Theorien ist eine Anpassung aufgrund der fehlenden Nulldurchgänge in den experimentellen Daten nicht möglich (vgl. Abb. 2.15, 2.17 und 2.19). Die Ergebnisse werfen jedoch Fragen auf, da die Modulationstiefe Δh für Proben verschiedener Konzentration sehr unterschiedlich verläuft. Dies gilt insbesondere für die Nachentwicklung nach Abschaltung des Ar⁺-Lasers (vgl. Abb. 4.19, unten, 4.20c, 4.21c). Ein Modell für den Mechanismus der Gitterbildung kann aus diesen Ergebnissen sicher noch nicht entwickelt werden. Ich schlage daher die Durchführung weiterer Experimente mit variierenden Einschreibintensitäten und höheren DR1-Konzentrationen vor.

7.2 Optisch induzierte Phänomene in Seitenkettenpolymeren und konzentrierten amorphen Schichten aus AZOPD

In den Kapiteln 4.2 und 4.3 wird jeweils nur kurz auf die chemische Struktur der verwendeten Materialien bzw. die Herstellung und Charakterisierung der Schichten eingegangen. Nähere Informationen findet man zu Seitenkettenpolymeren in [Macko-2007, Meinhardt2008] und zu AZOPD in [Fuhrmann1999, Perschke2002, Draude2002]. In beiden Fällen ist eine Trennung von Brechungsindexanteil und Oberflächenreliefanteil des dualen Gitters durch Variation der holographischen Einschreibparameter (Intensität) nicht gelungen. Das in Kap. 4.1.2 vorgestellte Modell für den Brechungsindex scheint zwar qualitativ auf diese Systeme übertragbar zu sein (starkes Wachstum des Beugungswirkungsgrades nach Anschalten, Relaxation nach Ausschalten des holographischen Musters, s. Abb. 4.25a,c und 4.29a,c,d). Eine quantitative Auswertung ohne die Kenntnis eines Anteils ist aber aufgrund der hohen Parameterzahl nicht möglich. Auch scheint ein langsames exponentielles Wachstum in diesem Fall nicht zuzutreffen, da schon nach kurzer Einschreibzeit Reliefstrukturen mit großen Modulationstiefen beobachtet werden (s. Abb. 4.25d und 4.29e).

Hier schlage ich die Entwicklung einer Kombination der Aufbauten Holographie / AFM vor, mit der in-situ Messungen von Oberflächenverformungen während holographischer Einschreibvorgänge möglich sind. Zur Anpassung der experimentellen Ergebnisse würde man dann umgekehrt wie im Falle von Guest/Host-Polymeren vorgehen: Eine unabhängige Messung liefert den quantitativen Verlauf des Oberflächenreliefs. Nach dem gleichen Ansatz wie für Guest/Host-Polymere [s. Kap. 4.1.2,

Abschnitt (3)] kann dann aus den Beugungswirkungsgraden der Brechungsindexverlauf quantitativ ermittelt werden.

Mit Blick auf die Anwendung ist eine Untersuchung von aufgedampften Schichten auf optischen Fasern oder dünnen Polymerfolien interessant. Schon bei niedrigen Einschreibintensitäten treten deutliche Oberflächenverformungen auf. Daher sind starke photomechanische Effekte zu erwarten. Dies könnte einen Anreiz für eine erneute Materialsynthese nach Prof. Dr. Y. Zhao und Priv.-Doz. Dr. T. Fuhrmann bieten.

7.3 Polykristalline DR1-Schichten

Da es keine Literaturverweise auf reine konzentrierte Schichten aus DR1 und anderen verwandten Azofarbstoffen gibt, werden in Kap. 4.4.1 die chemische Strukturformel, das Herstellungsverfahren und die Schichteigenschaften ausführlich erläutert.

Das Molekül übersteht den Aufdampfprozess unbeschadet und wächst in polykristalliner Form auf den verwendeten Glassubstraten auf. Dabei behält DR1 seine Struktur bezogen auf den DR1-Festkörper bei (s. Abb. 4.32 und 4.39, Gl. 4.7).

Durch elektrostatische Polarisierung der Substratoberflächen erhalten die DR1-Kristallite eine Vorzugsrichtung senkrecht zur Substratoberfläche [s. Kap. 4.4.1, Abschnitt (1)]. Vororientierte Bereiche erscheinen nach Aufdampfen einer DR1-Schicht transparent, während unorientierte Bereiche eine dunkelrote Farbe aufweisen. Die Polarisierung kann dabei auf unterschiedliche Art und Weise, z.B. durch Elektronenentzug (Kontaktreibungsmethode, UV-Bestrahlungsmethode, s. Abb. 4.33 und 4.36), durch Aufbringen positiver Ionen (Ionenstrahlschreiben, s. Abb. 4.34) oder Elektronen (Elektronenstrahlschreiben, s. Abb. 4.35), erreicht werden. Allerdings wirft die DR1-Schichtstruktur im Falle der letztgenannten Methode Fragen auf, da Beugungsexperimente und AFM-Untersuchungen der Probenoberfläche unterschiedliche Periodizitäten liefern. Weitere Experimente mit Masken anderer Gitterkonstanten könnten Aufschluss über eventuelle Sekundärprozesse wie z.B. komplizierte Ladungsverteilungen auf der Probenoberfläche geben. Außerdem könnten durch Wahl anderer Substrate mit der Kontaktreibungsmethode Oberflächenelektronen erzeugt und die Schichtresultate mit den obigen Ergebnissen verglichen werden (z.B. Reiben von Polymersubstraten mit einem Katzenfell).

Die Absorptionsspektren zeigen gegenüber denen der Guest/Host-Systeme verbreiterte Absorptionsbereiche (vgl. Abb. 4.2 und 4.37). Für Systeme mit Vorzugsrichtung geht die Bande des $n-\pi^*$ - bzw. $\pi-\pi^*$ - Überganges in die UV-Bande über, für Systeme ohne Vorzugsrichtung sind beide Banden nicht mehr voneinander trennbar. Außerdem zeigen Systeme ohne Vorzugsrichtung (dunkelrot erscheinende Systeme) auch für Wellenlängen von $\lambda > 600$ nm hohe Extinktionswerte. Dieses Verhalten lässt

sich mit Hilfe von AFM-Messungen der Oberflächenrauigkeit auf hohe Streuverluste zurückführen (s. Kap. 4.4.1, Abschnitt "Optische Qualität" bzw. Abb. 4.41). Absorptionen können in diesem Falle aufgrund des roten Farbeindrucks keine Rolle spielen.

Der Abgleich von Schichtdickenmonitor und Oberflächenprofilometermessungen (Dektak) bezüglich der Schichtdicke liefert eine Dichte von $\rho = 1 \text{ g/cm}^3$ für DR1 (s. Abb. 4.42). In diesem Bereich liegen typische Werte vieler Polymere [Kuchling1996].

Die Schichteigenschaften sind wahrscheinlich auf andere push-pull dotierte Azofarbstoffe vom Typ Aminoazobenzol oder Pseudostilben übertragbar (z.B. DR19, DO25). Wegen seines hohen Übergangsdipolmomentes werden die Kontraste bei DR1 jedoch besonders deutlich auftreten.

Die homogene Bestrahlung mit Wellenlängen innerhalb der Isomerisierungsbande bewirkt einen Phasenübergang von polykristallin zu amorph (s. Abb. 4.47). Eine gegebene Vorzugsrichtung wird aufgehoben (s. Abb. 4.46) und das Reflexionsvermögen steigt dabei mit dem Anstieg des Brechungsindex und mit der Abnahme der Oberflächenrauigkeit (s. Abb. 4.43, 4.49 und 4.50, Gl. 4.8 und Tab. 4.6). So ist zum Beispiel ein Ausgangswert von $R \approx 0$ für polykristalline Proben ohne Vorzugsrichtung auf hohe Streuverluste im reflektierten Licht und nicht auf einen Brechungsindex nahe eins zurückzuführen. Die photoinduzierten Prozesse sind nach der Einstrahlung von $E/A = 28,1 \text{ kJ/cm}^2$ (Strahlungsenergie pro Flächeneinheit) noch nicht vollständig abgelaufen (homogene Bestrahlung für 8 h bei einer Intensität von 976 mW/cm^2). Den größten Energieaufwand erfordert dabei aber die Glättung der Oberfläche (s. Abb. 4.44 und 4.47: Der Phasenübergang ist bei einem Wert von $E/A = 4,8 \text{ kJ/cm}^2$ bereits vollständig erfolgt).

Die Phasenumwandlung und die Oberflächenglättung spiegeln sich auch in einer Änderung weiterer Schichteigenschaften wieder. So treten für Systeme ohne Vorzugsrichtung im Absorptionsspektrum Streueffekte in den Hintergrund, so dass die Extinktionswerte für Wellenlängen von $\lambda > 425 \text{ nm}$ gegenüber denen unbeleuchteter Proben stark abfallen (s. Abb. 4.45a). Für Systeme mit Vorzugsrichtung gleicht das Absorptionsspektrum nach homogener Bestrahlung dem Spektrum für bestrahlte Systeme ohne Vorzugsrichtung (s. Abb. 4.45). Die Messung des winkelabhängigen Absorptionskoeffizienten ergibt einen höheren Absorptionskoeffizienten für parallel polarisiertes Licht (vgl. Abb. 4.46). Die Erklärung liegt in der Art der homogenen Bestrahlung. So sind die Übergangsdipolmomente der Moleküle in diesem Fall vorzugsweise aus der y -Richtung heraus in die xz -Ebene gedreht¹. Laut Gl. 2.1 verringert sich dadurch die Absorptionswahrscheinlichkeit für in der y -Richtung (senkrecht) polarisiertes Licht, bei einer gleichzeitigen Zunahme für in der xz -Ebene (parallel) polarisiertes Licht. Eine Bestätigung dieses Verhaltens ist experimentell bereits gezeigt

¹ Das Licht des Ar+-Lasers ist senkrecht polarisiert, d.h. die elektrische Feldstärke zeigt in die y -Richtung senkrecht zur Zeichenebene (s. Abb. 4.43).

worden: Durch eine homogene Bestrahlung mit parallel polarisiertem Licht kann das Verhalten des Absorptionskoeffizienten umgekehrt werden [Muradov2006].

Die Zunahme des Brechungsindex und die Abnahme der Schichtdicke unter homogener Bestrahlung können mit der Lorenz-Lorentz - Beziehung (Gl. 2.2) erklärt werden (s. Abb. 4.48, 4.49 und 4.50, Gl. 4.8). In der Literatur ist von einem ähnlichen Verhalten in anderen Materialsystemen, selbst von der Wulstbildung an den Rändern homogen bestrahlter Zonen, berichtet worden [Natansohn2002].

Abschließend liegt die Vermutung nahe, dass sich polykristalline Schichten unabhängig von den Ausgangszuständen (Vorzugsorientierung der Kristallite, Oberflächenrauigkeit) bei ausreichender Strahlungsenergie pro Flächeneinheit ($E/A > 28,1 \text{ kJ/cm}^2$) in den gleichen amorphen Endzustand überführen lassen. Für Fragestellungen dieser Art müsste die Laserkavität des Ar^+ -Lasers neu befüllt werden, da die vom Hersteller angegebenen Leistungen nicht mehr realisiert werden konnten.

Holographische Gitter können in Schichten aus verschiedenen Azofarbstoffen eingeschrieben werden (s. Abb. 4.51). Eine genauere Betrachtung zeigt im Falle von DR1, dass die höchsten Beugungseffizienzen für amorphe Ausgangsschichten mit kleinen Oberflächenrauigkeiten (polykristallin mit Vorzugsrichtung, homogen vorbestrahlt) erreicht werden (s. Abb. 4.52a). Die Temperaturänderungen der Probenoberfläche liegen sogar über denen für stark dotierte PMMA:DR1 - Systeme (vgl. Abb. 4.3 und 4.52b). Die Gitter bestehen aus einer periodischen Änderung der Oberfläche und des Brechungsindex. Die Modulation Δn entsteht dabei aus einer Phasenumwandlung von polykristallin zu amorph und einer Umorientierung der Azofarbstoffe in die Ebene senkrecht zur Polarisation des Lichtes. Leider sind Brechungsindex- und Oberflächenreliefanteil ähnlich wie bei den in Kap. 7.2 diskutierten Systemen nicht separierbar. Der Versuch, die Oberflächenmodulationstiefe experimentell aus AFM-Untersuchungen an Gittern verschiedener Einschreibzeiten zu bestimmen, führt nicht weiter. Die zugehörigen Beugungswirkungsgrade und Histogramme der AFM-Messungen lassen darauf schließen, dass die Ausgangsbedingungen bei den verschiedenen Experimenten unterschiedlich sind (s. Abb. 4.53 und Tab. 4.7). Hauptfehlerquellen sind dabei nicht unterschiedliche Korngrößen der Kristallite, sondern verschiedene Oberflächenrauigkeiten an den jeweiligen Messpositionen. Inzwischen sind mehrere Verfahren zur Glättung der Schichten bekannt (homogene Bestrahlung und anschließende thermische oder chemische Entwicklung, s. Kap. 4.4.4 bzw. 7.4). Diese sollten im Vorfeld des Experimentes angewandt werden, dann lassen sich sicherlich größere Messerfolge erzielen.

Abschließend sollte erwähnt werden, dass mehrdimensionale Gitterstrukturen realisiert werden können (s. Abb. 4.54). In der jüngsten Literatur wird auch von selbstorganisierten hexagonalen Strukturen durch homogene Bestrahlung berichtet [Hubert2007].

Photoinduziertes Löschen von holographischen Gittern in DR1-Schichten ist im Gegensatz zu allen bisher betrachteten Materialsystemen nicht möglich (vgl. Abb. 4.22, 4.26, 4.30 und 4.55). Die Intensität eines Strahls reicht nicht aus, um die Oberflächenstrukturen zu glätten. Stattdessen führt eine Glättung der Oberfläche zu geringeren Streuverlusten im Beugungsbild (s. Abb. 4.55 für Zeiten $t > 4 \text{ h } 12 \text{ min}$). Der Kurvenverlauf ist ein Indiz dafür, dass das Oberflächenrelief der dominierende Faktor des dualen Gitters ist. Vermutlich verschwindet beim Löschvorgang das Brechungsindexgitter unter dem Einfluss des homogenen Lichtfeldes. Der Beugungswirkungsgrad relaxiert jedoch nur für einen kurzen Zeitraum und steigt dann an (s. Abb. 4.55 bei $t = 4 \text{ h } 12 \text{ min}$).

7.4 Entwicklungsmethoden für holographische Gitter

Im Hinblick auf ihre Stabilität verhalten sich amorphe DR1-Schichten sowohl thermisch als auch chemisch stabiler als polykristalline (s. Abb. 4.56 und 4.57).

Durch das Tempern wird eine starke Glättung der Oberfläche herbeigeführt (RMS = 9,35 nm, s. Abb. 5.2, unten). Eine solche Probenbehandlung im Vorfeld einer holographischen Bestrahlung könnte den Einschreibvorgang dualer Gitter verkürzen und deren Effizienz durch Verminderung von Streueffekten steigern. Allerdings ist bisher noch nicht sichergestellt, dass das Molekül den Tempervorgang schadlos übersteht und Hologramme nach Temperprozessen eingeschrieben werden können. Thermisch können bereits eingeschriebene holographische Gitter nicht entwickelt werden (s. Kap. 5.1). Die Dektak-Messung deutet darauf hin, dass zwar polykristalline Bereiche vom Substrat abdampfen, amorphe Bereiche aber zusammenlaufen und dadurch Brechungsindex- und Oberflächenreliefgitter zerstört werden (Halbierung der Schichtdicke, s. Abb. 5.2, oben).

Die chemische Entwicklung erweist sich dagegen analog zur Leiterbahnherstellung in der Elektronikindustrie als sehr effizient (s. Kap. 5.2). Das Ablösen der Schicht in polykristallinen (unbeleuchteten) Bereichen führt zu einer starken Erhöhung der Modulationstiefe und damit des Beugungswirkungsgrades (s. Abb. 5.3 - 5.5). Auf diese Weise kann die pro Flächeneinheit benötigte Strahlungsenergie drastisch minimiert werden (vgl. Spot 3 in Abb. 5.3 nach der Entwicklung: $\eta \approx 8,2 \%$, $E/A_{\text{nach}} = 3,51 \text{ kJ/cm}^2$ und Spot 2 vor der Entwicklung: $\eta \approx 7,8 \%$, $E/A_{\text{vor}} = 28,1 \text{ kJ/cm}^2 = 8 \times E/A_{\text{nach}}$).

Unter dem Einfluss einer positiven Koronaentladung in Luft finden Ätzprozesse an der Oberfläche polykristalliner DR1-Schichten statt. Das Transmissionsvermögen sinkt während eines solchen Experimentes aufgrund der Erhöhung der Oberflächenrauigkeit um den Faktor 3,8 (s. Abb. 4.58, oben, und 4.59). Diese Ätzprozesse finden auf Grund der geringeren elektrischen Leitfähigkeit in amorphen Schichten stets an den

Rändern homogen beleuchteter Oberflächen statt (s. Kap. 4.4.4, Abb. 4.60 und 4.61) [s.a. Kimura1991, Chen1993, Mochizuki1997]. Das kann für die Entwicklung holographischer Gitter durch die Anwendung einer positiven Koronaentladung in Luft ausgenutzt werden. Hier geschieht der Ionenfluss von der Spitze der Koronanadel hin zu polykristallinen Bereichen. Diese werden weggeätzt und die Modulationstiefe des Oberflächenreliefs als dominierender Faktor in der Beugungseffizienz steigt. Der Effekt zeigt sich um so stärker, je größer der Kontrast der Leitfähigkeiten in beleuchteten und unbeleuchteten Zonen ist (s. Abb. 5.7). Mit dem anschließenden Anstieg von η ist auch bewiesen, dass Lichtmuster und Oberflächenrelief bei DR1-Schichten im Gegensatz zu anderen in der Literatur zitierten Materialsystemen in Phase verlaufen (vgl. Kap. 2.1, Abb. 2.10 und 2.11). Die Einschreibzeit und damit die benötigte Strahlungsenergie pro Flächeneinheit kann mit der Entwicklung durch die Koronaentladung minimiert werden.

7.5 Anwendungen

Opto-optischer Schalter aus einem PMMA:DR1 - Guest/Host-System

Die Funktionsweise eines opto-optischen Schalters konnte in Kap. 6.1 gezeigt werden. Im Hinblick auf die Anwendung ist es jedoch von großem Interesse, welche Ansprechzeiten dieses Bauelement besitzt. Aus der Literatur sind Werte für eine elektro-optische Schaltung von $\tau = 1$ ps bekannt. In diesem Bereich liegen auch die Schaltzeiten für die *Trans-Cis*-Isomerisierung (s. Abb. 2.7). Man könnte überprüfen, wie schnell das PMMA:DR1-System auf das holographische Lichtmuster reagiert, so dass die Indexmodulation hoch genug ist, um einen messbaren Beugungsreflex zu erzeugen. Für die Untersuchung einer solchen Fragestellung muss der Aufbau aus Abb. 3.18 im Hinblick auf ein schnelleres Detektiersystem modifiziert werden (Photodetektor, Messverstärker, A/D Wandler, Schatter).

DR1-Gitterkoppler

Die Funktionsweise eines DR1-Gitterkopplers konnte in Kap. 6.2 für einen P α MS-Schichtwellenleiter demonstriert werden. Dessen Effizienz könnte durch homogene Vorbestrahlung sicher noch gesteigert werden. Ein Tempern kommt hier wahrscheinlich nicht in Frage, da polymere Materialien bei den erforderlichen Temperaturen um $T = 165$ °C zerbrechen. Eine interessante Fragestellung ist in diesem Zusammenhang auch, ob das Ersetzen von DR1 durch eines der in Kap. 4.2 vorgestellten Seiten-kettenpolymere oder AZOPD (s. Kap. 4.3) möglich ist.

DR1-Streifenwellenleiter

Das Kap. 6.3 dient der Vorstellung erster Experimente zur Realisierung einer Idee. Es ist gezeigt worden, dass mit Hilfe der chemischen Entwicklung ein Streifenwellenleiter hergestellt werden kann. Doch ist es innerhalb dieser Arbeit aus Zeitmangel nicht geglückt, das Intensitätsprofil der Moden zu messen. Im nächsten Schritt könnte man versuchen, statt des chemischen Entwicklungsprozess einen Tempervorgang durchzuführen. Damit wären eine gute optische Qualität des Wellenleiters und schwächere Modenverluste verbunden. Die Realisierung durch Laserstrahlschreiben ist dabei sehr effektiv: Mit einem xy -Tisch lassen sich auf einfache Art und Weise beliebige Lichtleiterbahnen herstellen.

Photomechanische Verbiegung einer Faser

In Kap. 6.3 wird die lichtinduzierte Verbiegung einer optischen Faser demonstriert. Dabei bewegt sich die Faser unter homogener Bestrahlung stets senkrecht von der mit DR1 bedampften Fläche weg. Dieser Effekt kann mit einer Kontraktion der DR1-Schicht erklärt werden. Etwas überraschend ist, dass im Gegensatz zur Literatur [Yu2003] und zu den photomechanischen Effekten während holographischer Bestrahlung die Verformungen der DR1-Oberfläche reversibel sind. Allerdings wurde davon ausgegangen, dass sich holographische Oberflächenverformungen nur bei langer Bestrahlung und bei hohen Einschreibintensitäten ergeben ($I = 495 \text{ mW/cm}^2$, $t > 45 \text{ min}$, s. Tab. 4.7). Die Messung deutet auf einen relativ schnellen reversiblen Volumeneffekt hin, der aber zu klein ist, als dass dessen Gitteranteil messbare Veränderungen im Beugungsbild ergäbe. Mit diesem Effekt könnte ein faseroptischer Schalter realisiert werden. In diesem Zusammenhang könnte man auch untersuchen, ob das Ersetzen von DR1 durch eines der Seitenkettenpolymere (s. Kap. 4.2) oder AZOPD (s. Kap. 4.3) eine Verstärkung der Effekte nach sich zieht.

Zusammenfassung

In der vorliegenden Arbeit wurden optisch schaltbare Azoschichten in verschiedenen Modifikationen untersucht. Dabei wurde den bekannten Modifikationen Guest/Host, Seitenkettenpolymer, amorphes Glas eine weitere, nämlich aus der Gasphase abgeschiedene, polykristalline Molekülschichten, hinzugefügt.

Im Falle von Guest/Host-Systemen konnten die zeitlichen Verläufe der Modulationstiefen $\Delta n(t)$ (Brechungsindex) und $\Delta h(t)$ (Oberflächenrelief) für duale Gitter nach dem Pietsch'schen Modell aus gemessenen Beugungswirkungsgraden während und nach holographischem Einschreiben bestimmt werden. Durch ein Modell basierend auf der *Trans-Cis-Trans*-Photoisomerisierung wurde der Brechungsindexanteil erklärt. Für andere Materialsysteme (Seitenkettenpolymere, konzentrierte Schichten) ist die Anwendung einer unabhängigen Messmethode für $\Delta h(t)$ erforderlich (in-situ-AFM).

Konzentrierte Schichten mit hohem Azoanteil konnten erstmals aus verschiedenen kommerziell erhältlichen Azofarbstoffen vom Typ Pseudostilben hergestellt werden. Stellvertretend wurden diese ausführlich am Beispiel Dispers Rot 1 (DR1) untersucht. Dabei entstehen durch Aufdampfen polykristalline Schichten mit hoher Oberflächenrauigkeit. Durch eine kontrollierte elektrostatische Aufladung des Substrats konnte eine orientierende Wirkung von Ladungsmustern gezeigt werden. Die Kristallinität wurde mittels Röntgenbeugung nachgewiesen. Zur Bestimmung einer Vorzugsorientierung der Kristallite wurde ein optisches Verfahren mittels Faserspektrometer entwickelt.

Homogene Bestrahlung in die Absorptionsbande des Moleküls bewirkt einen Phasenübergang aus dem polykristallinen Zustand in den amorphen. Dabei findet eine Glättung der Schichten statt, was zu geringeren Streuverlusten bei optischen Messungen führt. Die benötigte Strahlungsenergie pro Flächeneinheit liegt für den Glättungsprozess mit $E/A > 28,1 \text{ kJ/cm}^2$ weit über dem Wert für die Strukturumwandlung ($E/A \leq 4,8 \text{ kJ/cm}^2$). Der Brechungsindex einer weit entwickelten Probe liegt bei $n = 1,66$, allerdings sind Sättigungswerte aufgrund der erforderlichen hohen Strahlungsenergien pro Flächeneinheit bisher nicht erreicht worden.

Der Energieaufwand zur holographischen Erzeugung von Oberflächengittern in DR1-Schichten kann durch chemische Nachentwicklung und Anwendung einer positiven Koronaentladung in Luft verringert werden. Dabei finden in unbeleuchteten Oberflächenbereichen chemische Lösungs- und Ätzwvorgänge statt, die zu einer Vergrößerung der Modulationstiefe und im Falle der chemischen Entwicklung im Acetonbad zu einer zusätzlichen Glättung führen. Die optische Effizienz der Gitter wird auf diese Weise gesteigert.

Die optische Schaltbarkeit des Moleküls wurde für die Entwicklung von Bauteilen aus dem Bereich der Integrierten Optik genutzt. Reversible Brechungsindexgitter in Guest/Host-Systemen dienten zum Aufbau eines opto-optischen Schalters. Eine optische Faser konnte photomechanisch senkrecht zu einer auf ihren Kern aufgedampften Azoschicht verbogen werden. Statische Oberflächenreliefgitter in DR1-Schichten fanden Verwendung beim Aufbau eines Gitterkopplers für einen PoMS-Schichtwellenleiter. Ein Verfahren basierend auf Laserstrahlschreiben und anschließender thermischer oder chemischer Entwicklung wurde zum Aufbau eines DR1-Streifenwellenleiters vorgeschlagen.

Abstract

Different films of optically switchable azo-dyes have been investigated. In addition to the well-known systems like guest/host, side-chain polymer or amorphous glass, a new modification, polycrystalline layers of vacuum vapour deposited molecules, has been added.

Measuring the diffraction efficiency during and after holographic recording, the time-dependent modulation $\Delta n(t)$ (refractive-index) and $\Delta h(t)$ (surface relief grating) for dual gratings could be determined in case of guest/host systems following Pietsch's theory. The part of the refractive index could be explained by a model based on the *trans-cis-trans* photoisomerization. For other systems (side-chain polymers, concentrated layers), the development of an independent set-up for measuring $\Delta h(t)$ is needed (in-situ AFM).

Concentrated layers with high azo-amount have been fabricated for the first time using azo-dyes from the type: pseudostilbene. Detailed investigations have been performed for the molecule disperse red 1 (DR1). Polycrystalline layers with high surface roughness are fabricated by vacuum vapour deposition. These could be oriented by electrical surface charges on the substrate. The crystallinity was measured by x-ray diffraction. To proof a preferred orientation of the crystallites a method using an optical fibre spectrometer has been developed.

A phase-transition from the polycrystalline to the amorphous state could be obtained by homogenous illumination in the absorption-band of the molecule. At the same time the sample's surface roughness and the optical loss due to scattering decreases. The energy per unit of area used for the smoothing-process is higher than the energy used for the phase transition (cp. $E/A_{\text{sm.}} > 28,1 \text{ kJ/cm}^2$, $E/A_{\text{p.t.}} \leq 4,8 \text{ kJ/cm}^2$). The refractive index of a well developed sample is $n = 1,66$. However, because of the high amount of the process-energy saturation values could not be achieved.

The E/A -values required for the generation of surface relief gratings in layers of DR1 could be decreased significantly using a chemical development process or the application of a corona-field. Thereby the chemical solution of the layer and etching-processes in unexposed surface-areas lead to an increase of the modulation depth. An additional smoothing of the surface occurs in case of the chemical development. The optical efficiency can be increased by these methods.

The potential of the molecule as an optical switch has been used for the realization of different applications. Reversible refractive-index gratings in guest/host-polymers serve as an opto-optical switch. An optical fibre has optically been bended perpendicular to the direction of an azo-layer evaporated on top of its core. A static surface relief grating was used as a coupler for a P α MS-waveguide. A method based on laser-beam-recording has been proposed for the fabrication of a DR1-strip-waveguide.

Literaturverzeichnis

- [Ashcroft1976] N.W. Ashcroft and N.D. Mermin: *Solid State Physics*, 1. ed., Harcourt College Publishers, Fort Worth (1976)
- [Balas.1999] N.K. Viswanathan, S. Balasubramaniam, L. Li, S.K. Tripathy and J. Kumar: *Jpn. J. Appl. Phys.* **38**, 5928 (1999)
- [Barada2005] D. Barada, T. Fukuda, M. Itoh, T. Yatagai: *Opt. Rev.* **12**, 271 (2005)
- [Barid1973] N.C. Barid and J.R. Swanson: *Can. J. Chem.* **51**, 3097 (1973)
- [Barrett1995] C. Barrett, A. Natansohn, P. Rochon: *Chem. Mat.* **7**, 899 (1995)
- [Barrett1996] C. J. Barrett, A. L. Natansohn, P.L. Rochon: *J. Phys. Chem.* **100**, 8836 (1996)
- [Barrett1998] C.J. Barrett, P.L. Rochon and A.L. Natansohn: *J. Chem. Phys.* **109**, 1505 (1998)
- [Bian2000] S. Bian, W. Liu, J. Williams, L. Samuelson, J. Kumar and S. Tripathy: *Chem. Mater.* **12**, 1585 (2000)
- [Bian2002] S. Bian, M.G. Kuzyk: *Opt. Lett.* **27**, 1761 (2002)
- [Birabassov1998] R. Birabassov, N. Landraud, T.V. Galstyan, A. Ritcey, C.G. Bazuin and T. Rahem: *Appl. Opt.* **37**, 8264 (1998)
- [Blanche2000] P.A. Blanche, P.C. Lemaire, C. Maertens, P. Dubois, R. Jérôme: *J. Opt. Soc. Am. B* **17**, 729 (2000)
- [Blinov1999] L.M. Blinov, R. Barberi, G. Cipparone, M. Iovane et al.: *Liq. Cryst.* **26**, 427 (1999)
- [Bludau1998] W. Bludau: *Lichtwellenleiter in Sensorik und optischer Nachrichtentechnik*, Springer, Berlin, Heidelberg (1998)
- [Bogaerts1999] A. Bogaerts: *J. Anal. At. Spectrom.* **14**, 1375 (1999)
- [Bonnell2001] D.A. Bonnell: *Scanning Probe Microscopy and Spectroscopy: Theory, Techniques and Applications*, 2. ed., Wiley & Sons, New York (2001)
- [Brown1966] C.J. Brown: *Acta Crystallogr.* **21**, 146 (1966)

- [Bublitz2000] D. Bublitz, M. Helgert, B. Fleck, L. Wenke, S. Hvilsted and P.S. Ramanujam: *Appl. Phys. B* **70**, 863 (2000)
- [CambridgeWWW] Cambridge Structure Database, Webadresse
<http://www.ccdc.cam.ac.uk/>
- [Camp1977] R.N. Camp, I.R. Epstein and C. Steel: *J. Am. Chem. Soc.* **99**, 2453 (1977)
- [Che1999] Y. Che, O. Sugihara, C. Egami et al.: *Jpn. J. Appl. Phys.* **38**, 6316 (1999)
- [Chen1993] S.A. Chen, C.S. Liao: *Makromol. Chem.* **14**, 69 (1993)
- [Collier1971] R.J. Collier, C.B. Burckhardt and L.H. Lin: *Optical Holography*, 1. ed., Academic Press, New York, San Francisco, London, ch. 1 (1971)
- [Delaire2000] J.A. Delaire, K. Nakatani: *Chem. Rev.* **100**, 1817 (2000)
- [Demtröder1999] W. Demtröder: *Experimentalphysik 2*, 2. Auflage, Springer, Berlin, Heidelberg, New York (1999)
- [Demtröder2000] W. Demtröder: *Experimentalphysik 3*, 2. Auflage, Springer, Berlin, Heidelberg, New York (2000), Abb. 3.15: S. 241
- [Demtröder2001] W. Demtröder: *Experimentalphysik 1*, 2. Auflage, Springer, Berlin, Heidelberg, New York (2001), Abb. 3.14: S. 347
- [Draude2002] A. Draude, N. Reinke, A. Perschke, H. Franke, R.A. Lessard, T. Fuhrmann: *Proc. of SPIE* **4833** (2003), 602-611
- [Draude2003] A. Draude: *Diplomarbeit*, Duisburg (2003)
- [Draude2005] A. Draude, H. Franke, R.A. Lessard: *J. Phys. D: Appl. Phys.* **38**, 974 (2005)
- [Draude2008] A. Draude, R. Meinhardt, H. Franke, Y. Zhao, R.A. Lessard: *Chin. Opt. Lett.* **6**, 25 (2008)
- [Dugave2003] C. Dugace, L. Demange: *Chem. Rev.* **103**, 2475 (2003)
- [Egami2000] C. Egami, Y. Kawata, Y. Aoshima, S. Alasfar et al.: *Jpn. J. Appl. Phys.* **39**, 1558 (2000)
- [Ehrenstein2003] G. Ehrenstein: *Praxis der thermischen Analyse von Kunststoffen*, 2. Auflage, Carl Hanser, München (2003), Abb. 3.11: S. 3, Abb. 3.12: S. 1
- [Eichler1986] H.J. Eichler, P. Günter and D.W. Pohl: *Laser-Induced Dynamic Gratings*, Springer, Berlin, Heidelberg, New York, Tokyo (1986)
- [Finkelmann2001] H. Finkelmann, E. Nishikawa, G.G. Pereira, M. Warner: *Phys. Rev. Lett.* **87**, 015501-1-4 (2001)
- [Fiorini1998] P. Lefin, C. Fiorini and J.M. Nunzi: *Pure Appl. Opt.* **7**, 71 (1998)

- [Fließbach1999] T. Fließbach: *Statistische Physik, Lehrbuch zur Theoretischen Physik IV*, 3. Auflage, Spektrum, akadem. Verl., Heidelberg, Berlin (1999)
- [Fuhrmann1997] T. Fuhrmann: *Azo- und Stilbenhaltige Seitenkettenpolymere für optische Datenspeicher und Holographische optische Elemente*, Dissertation, Marburg (1997)
- [Fuhrmann1999] T. Fuhrmann, T. Tsutsui: *Chem. Mat.* **11**, 2226 (1999)
- [Fujino2001] T. Fujino, Y.S. Arzhantsev, T. Tahara: *J. Phys. Chem. A* **105**, 8123 (2001)
- [Gabor1948] D. Gabor: *Nature* **161**, 777 (1948)
- [Geue2002] T. Geue, O. Henneberg and U. Pietsch: *Cryst. Res. Technol.* **37**, 770 (2002)
- [Goldman1985] M. Goldman, A. Goldman, R.S. Sigmond: *Pure & Appl. Chem.* **57**, 1353 (1985)
- [Haferkorn2003] H. Haferkorn: *Optik*, Wiley, Weinheim (2003), Kap. 2.2.5
- [Hampson1941] G.C. Hampson and G.C. Robertson: *J. Chem. Soc.* 409 (1941)
- [Harada2001] A. Harada: *Acc. Chem. Res.* **34**, 456 (2001)
- [Harada2005] K. Harada, M. Itoh, T. Yatagai, S.I. Kamemaru: *Opt. Rev.* **12**, 130 (2005)
- [Hartley1937] G.S. Hartley: *J. Chem. Soc.* 633 (1937)
- [Hartley1938] G.S. Hartley: *Nature* **140**, 281 (1938)
- [Hattori2000] T. Hattori, T. Shibata, S. Ondera, T. Kaino: *J. Appl. Phys.* **87**, 3240 (2000)
- [Hecht1994] E. Hecht: *Physics*, Wadsworth, Inc., Belmont, California (1994)
- [Hecht2004] E. Hecht: *Optics*, fifth indian reprint, Pearson Education, Singapore, ch. 10.3 (2004)
- [Hemminger1989] W. F. Hemminger, H. K. Cammenga: *Methoden der Thermischen Analyse*, Springer, Berlin, Heidelberg (1989)
- [Henneberg2003] O. Henneberg, T. Geue, P. Rochon and U. Pietsch: *J. Phys. D: Appl. Phys.* **36**, A241 (2003)
- [Henneberg2004] O. Henneberg: *Dissertation*, Potsdam (2004)
- [Ho1996] M. Ho, C. Barrett, J. Patersen, M. Esteghamatian, A. Natansohn and P. Rochon: *Macromolecules* **29**, 4613 (1996)
- [Hogan2002] P.M. Hogan, A.R. Tajbakhsh, E.M. Terentjev: *Phys. Rev. E* **65**, 041720-1-10 (2002)
- [Holme1999] N.C.R. Holme, L. Nikolova, S. Hvilsted, P.H. Rasmussen, R.H. Berg and P.S. Ramanujam: *Appl. Phys. Lett.* **74**, 519 (1999)
- [Hrozhyk2007] U.A. Hrozhyk, S.V. Serak, N.V. Tabiryan, T.J. Bunning: *Adv. Funct. Mat.* **17**, 1735 (2007)

- [Hubert2007] C. Hubert, C. Fiorini-Debuisschert, L. Rocha, P. Raimond, J.M. Nunzi: *J. Opt. Soc. Am. B* **24**, 1839 (2007)
- [Hunsperger1984] R.G. Hunsperger: *Integrated Optics: Theory and Technology*, Springer, Berlin, Heidelberg, New York (1984)
- [Ibach1999] H. Ibach und H. Lüth: *Festkörperphysik*, 5. Auflage, Springer, Berlin, Heidelberg, New York, Kap. 3 (1999), Abb. 2.14: S. 52
- [Ichimura2000] K. Ichimura: *Chem. Rev.* **100**, 1847 (2000)
- [Ikeda2003] T. Ikeda, M. Nakano, Y. Yu, O. Tsutsumi, A. Kanazawa: *Adv. Mat.* **15**, 201 (2003)
- [IMPAC2004] *Pyrometerhandbuch*, IMPAC Infrared GmbH, Frankfurt am Main (2004), Autor nicht angegeben
- [Itoh1999] M. Itoh, K. Harada, H. Matsuda, S. Ohnishi, A. Parfenov, N. Tamaoki and T. Yatagi: *J. Phys. D: Appl. Phys.* **31**, 463 (1998)
- [Jackson1999] J.D. Jackson: *Classical Electrodynamics*, 3. ed., Wiley, Singapore (1999)
- [Jia2000] Z. Jia, Q. Li, J. Zhou: *Opt. Eng.* **39**, 2956 (2000)
- [Jiang1996] X.L. Jiang, L. Li, J. Kumar, D.Y. Kim, V. Shivshankar and S.K. Tripathy: *Appl. Phys. Lett.* **68**, 2618 (1996)
- [Jiang1998] X.L. Jiang, Li, J. Kumar, D.Y. Kim, S.K. Tripathy: *Appl. Phys. Lett.* **72**, 2502 (1998)
- [Joannop.1995] J.D. Joannopoulos, R.D. Meade and J.N. Winn: *Photonic Crystals*, 1. ed., Princeton University Press, New Jersey (1995)
- [Jones1991] C. Jones, S. Day: *Nature* **15**, 351 (1991)
- [Kakichas.1971] S.D. Kakichasvilli: *Kvantovaya Elektron. Moscow* **1**, 1435 (1971)
- [Karthe1991] W. Karthe und R. Müller: *Integrierte Optik*, 1. Aufl., Akad. Verlagsges. Geest & Portig, Leipzig (1991), Abb. 3.6: S. 97
- [Kersten1983] Kersten: *Einführung in die optische Nachrichtentechnik*, 1. Aufl., Springer, Berlin, Heidelberg, New York (1983)
- [Kim1995] D.Y. Kim, S. K. Tripathy, L. Li and J. Kumar: *Appl. Phys. Lett.* **66**, 1166 (1995)
- [Kim2000] M.H. Kim, J.D. Kim, T. Fukuda, H. Matsuda: *Liq. Cryst.* **27**, 1633 (2000)
- [Kim2007] M.J. Kim, J.D. Lee, C. Chun, D.Y. Kim, S. Higuchi, T. Nakayama: *Macromol. Chem. Phys.* **208**, 1753 (2007)
- [Kimura1991] K. Kimura, H. Morooka, M. Yokoyama: *J. Appl. Polym. Sci.* **43**, 1233 (1991)
- [Kittel1999] C. Kittel: *Einführung in die Festkörperphysik*, Oldenbourg, München, Wien, Kap. 2 (1999)
- [Klein1967] W.R. Klein and B.D. Cook: *IEEE Trans. Son. Ultrason.* **SU-14**, 123 (1967)

- [Knoll1998] W. Knoll: *Annu. Rev. Phys. Chem.* **49**, 569 (1998), Abb. 3.3: page 586
- [Kogelnik1969] H. Kogelnik: *Bell Sys. Tech. J.* **48**, 2909 (1969)
- [Kuchling1996] H. Kuchling: *Taschenbuch der Physik*, 16. Auflage, Carl Hanser, München, Wien (1996)
- [Kumar1989] G.S. Kumar, D.C. Neckers: *Chem. Rev.* **89**, 1915 (1989)
- [Kumar1995] D.Y. Kim, L. Li, X.L. Jiang, V. Shivshankar, J. Kumar and S.K. Tripathy: *Macromolecules* **28**, 8835 (1995)
- [Kumar1998] J. Kumar, L. Li, X.L. Jiang, D.Y. Kim, T.S. Lee and S. Tripathy: *Appl. Phys. Lett.* **72**, 2096 (1998)
- [Labarhet] [Natansohn2002], Bild S. 4169
- [Labarhet1998] F.L. Labarhet, T. Buffeteau and C. Sourisseau: *J. Chem. Phys. B* **102**, 2654 (1998)
- [Lednev1998] I.K. Lednev, T.Q. Ye, P. Matuousek, M. Towrie P. Foggi et al.: *Chem. Phys. Lett.* **290**, 68 (1998)
- [Lee1998] T.S. Lee, D.Y. Kim, X.L. Jiang, L. Li, J. Kumar and S. Tripathy: *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.* **36**, 283 (1998)
- [Lee2002] M. Lee, H.E. Katz, C. Erben et al.: *Science* **298**, 1401 (2002)
- [Lefin1998] P. Lefin, C. Fiorini and J.M. Nunzi: *Opt. Mater.* **9**, 323 (1998)
- [Leitz2001] M. Leitz, R.P. Podgorsek, H. Franke: *Opt. Eng.* **40**, 1315 (2001)
- [LeitzWWW] M. Leitz: Programm RSIM, erhältlich unter <http://www.boptics.de>
- [Lekner1987] J. Lekner: *Theory of reflection*, Martinus Nijhoff Publishers, Dordrecht, 1987
- [Li1999] X.T. Li, A. Natansohn, P. Rochon: *Appl. Phys. Lett.* **74**, 3791 (1999)
- [Li2003] M.H. Li et al.: *Adv. Mat.* **15**, 569 (2003)
- [Macko2007] S. Macko: Diplomarbeit, Duisburg (2007)
- [Magonov1996] S.N. Magonov, M.H. Whangbo: *Surface analysis with STM and AFM*, VCH, Weinheim (1996)
- [Makushenko1971] A.M. Makushenko, B.S. Neporent, O.V. Stolbova: *Opt. Spectrosc.* **31**, 295 (1971)
- [Marx2000] E. Marx et al. *Appl. Opt.* **39**, 4473 (2000)
- [Masuda1998] T. Masuda, M. Teraguchi: *Polym. Prep.* **39**, 283 (1998)
- [Mochizuki1999] H. Mochizuki et al.: *J Mater. Chem.* **9**, 2215 (1999)
- [Meinhardt2005] R.Meinhardt, S.Verpoort, A.Draude, D.Peyrot, H.Franke, R.A.Lessard: *Proc. of SPIE* **5970** (2005), 59700N
- [Meinhardt2006] R.Meinhardt, A.Draude, H.Franke and R.A.Lessard: *Proc. of SPIE* **6343** (2006), 634336-1
- [Meinhardt2008] R.Meinhardt, S.Macko, B.Qi, A.Draude, Y.Zhao , H.Franke: *J. Phys. D: Appl. Phys.*, accepted (2008)

- [Merck] Fa. Merck: Beschriftung des Pulvergefäßes
- [Michl1986] J. Michl, E.W. Thulstrup: *Spectroscopy with polarized light*, VCH, New York (1986)
- [MilchWWW] H. Milch, *Roentgen-Roehre.png*,
<http://de.wikipedia.org/wiki/Bild:Roentgen-Roehre.png>
- [Moharam1978] M.G. Moharam, L. Young: *Appl. Opt.* **17**, 1757 (1978)
- [Muradov2006] V. Muradov: Diplomarbeit, Duisburg (2006)
- [Nägele1997] R. Nägele, R. Hoche, W. Zinth, J. Wachtveitl: *Chem. Phys. Lett.* **272**, 489 (1997)
- [Natansohn1997] A. Natansohn, P. Rochon: *ACS Symposium Series: Photonic and optoelectronic Polymers* **672**, 236, Washington D.C., K.J.W. Samson, A. Jenekhe (eds.) (1997)
- [Natansohn1999] A. Natansohn, P. Rochon: *Adv. Mat.* **11**, 1387 (1999)
- [Natansohn2002] A. Natansohn, P. Rochon: *Chem. Rev.* **102**, 4139 (2002)
- [Naydenova1998] I. Naydenova, L. Nikolova, T. Todorov, N.C.R. Holme, P.S. Ramanujam, S. Hvilsted: *J. Opt. Soc. Am. B* **15**, 1257 (1998)
- [Neporent1961] B.S. Neporent, O.V. Stolbova: *Opt. Spectrosc.* **10**, 146 (1961)
- [Neporent1963] B.S. Neporent, O.V. Stolbova: *Opt. Spectrosc.* **14**, 331 (1963)
- [Nikolova1984] L. Nikolova, T. Todorov: *Optica Acta* **31**, 579 (1984)
- [Noel1996] S. Noel, E. Batalla, P. Rochon: *J. Mater. Res.* **11**, 865 (1996)
- [Olbrich1978] G. Olbrich: *Chem. Phys.* **27**, 117 (1978)
- [Parfenov2000] A. Parvenov, N. Tamaoki, S. Onishi: *J. Appl. Phys.* **87**, 2043 (2000)
- [Paterson1996] J. Paterson, A. Natansohn, P. Rochon, C. Callender, L. Robitaille: *Appl. Phys. Lett.* **69**, 3318 (1996)
- [Pedersen1997] T.G. Pedersen, P.M. Johansen: *Phys. Rev. Lett.* **79**, 2470 (1997)
- [Perschke2002] A. Perschke, T. Fuhrmann: *Adv. Mater.* **14**, 841 (2002)
- [Pieroni2001] O. Pieroni, A. Fissi, N. Angelini, F. Lenci: *Acc. Chem. Res.* **34**, 9 (2001)
- [Pietsch2002] U. Pietsch: *Phys. Rev. B* **66**, 155430 (2002)
- [Podgorsek1998] R.P. Podgorsek, H. Franke: *Appl. Phys. Lett.* **73**, 2887 (1998)
- [Podgorsek2002] R.P. Podgorsek, H. Franke: *Appl. Opt.* **41**, 601 (2002)
- [Prasuhn2004] K. Prasuhn, A. Draude, H. Franke and R.A. Lessard: *Proc. of SPIE* **5578**, 658 (2004)
- [Quesant2002] *Q-Scope 250 Operator's Manual V.4.01*, Quesant Instrument Corporation (2002, ohne Angabe des Autors)
- [Raether1980] H. Raether: *Excitation of Plasmons and Interband Transitions by Electrons*, Springer Tracts In Modern Physics **88**, Springer, Berlin, Heidelberg, New York (1980)
- [Rau1973] H. Rau: *Angew. Chem. internat. Edit.* **12** No. 3, 224 (1973)

- [Rau1984] H. Rau: *J. Photochem.* **26**, 221 (1984)
- [Rau1989] H. Rau: *Photochemistry and Photophysics*, CRC Press, Boca Raton, J.F. Rabek (ed.), Vol. II, ch. 4 - Photoisomerization of Azobenzenes (1988), Abb. 2.6: p.129, Abb. 2.8: p.122
- [Rau1990] H. Rau: *Studies in Organic Chemistry: Photochromism, Molecules and Systems* vol. **40**, 165, Elsevier, Amsterdam, H. Dürr, H. Bouas-Laurent (eds.) (1990)
- [Rau1991] H. Rau Y. Shen: *Makromol. Chem.* **192**, 945 (1991)
- [Rau2002] H. Rau: *Photoreactive organic thin films*, 3, Elsevier, New York, Z. Sekkat, W. Knoll (eds.) (2002)
- [Reinke2004] N.A. Reinke, A. Draude, T. Fuhrmann, H. Franke and R.A. Lessard: *Appl. Phys. B* **78**, 205 (2004)
- [Renner2006] C. Renner, L. Moroder: *ChemBioChem* **7**, 868 (2006)
- [Rey2002] A.D. Rey and M.M. Denn: *Annu. Rev. Fluid Mech.* **34**, 233 (2002)
- [Riedel1988] E. Riedel: *Anorganische Chemie*, de Gruyter, New York (1988)
- [Robertson1939] J.M. Robertson: *J. Chem. Soc.* 232 (1939)
- [Rochon1995] P. Rochon, E. Batalla and A. Natansohn: *Appl. Phys. Lett.* **66**, 136 (1995)
- [Rochon1997] P. Rochon, A. Natansohn, C.L. Callender, L. Robitaille: *Appl. Phys. Lett.* **71**, 1008 (1997)
- [Römpp1989] *Römpp Chemie Lexikon*, G. Thieme Verlag Stuttgart, New York, 9. Auflage (1989)
- [Rubin1996] I. Willner, S. Rubin: *Angew. Chem. int. ed. engl.* **35**, 367 (1996)
- [Saibi1993] R. Loucif-Saibi, K. Nakatani, J.A. Delaire: *Chem. Mat.* **5**, 229 (1993)
- [Saphiann.2002] T.M. Geue, M.G. Saphiannikova, O. Henneberg, U. Pietsch: *Phys. Rev. E* **65**, 052801
- [SchottWWW] <http://www.schott.de/>
- [Schulze1977] F.W. Schulze, H.J. Detrik, H.K. Cammenga and H.K., H. Klinge: *Z. Physiol. Chem.* **107**, 1 (1977)
- [Shen1991] Y.Q. Shen, H. Rau: *Makromol. Chem.* **192**, 945 (1991)
- [Shibaev2003] V. Shibaev, A. Bobrovsky, N. Boiko: *Prog. Polym. Sci.* **28**, 729 (2003)
- [Shimizu2007] F.M. Shimizu, D. Volpati, J.A. Giacometti, J. Sworakowski, K. Janus, E. Luboch: *J. Appl. Pol. Sc.* **105**, 130 (2007)
- [SiliconfarWWW] http://www.siliconfareast.com/tribo_series.htm
- [SigmaAldrich] <http://www.sigma-aldrich.com>
- [Smith1977] H.M. Smith: *Holographic Recording Materials*, Springer, Berlin, Heidelberg, New York, H.M. Smith (ed.), ch. 1 - Basic Holographic Principles (1977)

- [Sobolewska2007] A. Sobolewska and A. Miniewicz: *J. Phys. Chem. B* **111**, 1536 (2007)
- [Stöcker1993] H. Stöcker: *Taschenbuch mathematischer Formeln und moderner Verfahren*, 2. Auflage, Harri Deutsch, Thun, Frankfurt am Main (1993)
- [Stolbova1971] A.M. Makushenko, B.S. Neporent, O.V. Stolbova: *Opt. Spectrosc.* **31**, 397 (1971)
- [Streitwieser1980] A. Streitwieser Jr. and C.H. Heathcock: *Organische Chemie*, Chemie, Weinheim (1980), Abbildung 2.3: Kap. 32, S. 1137
- [Sumaru1999] K. Sumaru, T. Yamanaka, T. Fukuda and H. Matsuda: *Appl. Phys. Lett.* **75**, 1878 (1999)
- [Teitel1957] A. Teitel: *Naturwissenschaften* **44**, 370 (1957)
- [Todorov1984] T. Todorov, L. Nikulova and N. Tomova: *Appl. Opt.* **23**, 4309 (1984)
- [Tomova1984] T. Todorov, L. Nikulova and N. Tomova: *Appl. Opt.* **23**, 4588 (1984)
- [Tonelli1974] A.E. Tonelli: *Macromolecules* **7**, 628 (1974)
- [Tripathy1996] S.K. Tripathy, D.Y. Kim, T.S. Lee, X.L. Jiang, L. Li and J. Kumar: *Polym. Prep.* **37**, 123 (1996)
- [Tripathy1998] T.S. Lee, D.Y. Kim, X.L. Jiang, J. Kumar and S.K. Tripathy: *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **95**, 316 (1998)
- [Verpoort2005] S. Verpoort: *Diplomarbeit*, Duisburg (2005)
- [Verpoort2006] S. Verpoort, A. Draude, R. Meinhardt, H. Franke, R.A. Lessard: *J. Appl. Phys.* **100**, 023504 (2006)
- [Viswanathan1998] N.K. Viswanathan, S. Balasubramaniam, L. Li, J. Kumar and S.K. Tripathy: *J. Phys. Chem. B* **102**, 6064 (1998)
- [Viswanathan1999] N.K. Viswanathan, D.Y. Kim, S. Bian, J. Williams, W. Liu, L. Li, L. Samuelson, J. Kumar and S.K. Tripathy: *J. Mater. Chem.* **9**, 1941 (1999)
- [Voltcraft2004] *Infrared-Thermometer IR-1001A, Operating Instructions*, Voltcraft (2004), Autor nicht angegeben
- [vonHörsten2007] U. von Hörsten: *Gespräch* (2007)
- [Wang1998] M. Sukwattanasinitt, X. Wang, L. Li, X.L. Jiang, J. Kumar, S.K. Tripathy and D.J. Sandman: *Chem. Mater.* **10**, 27 (1998)
- [WikiWWW] [http://de.wikipedia.org/wiki/Extinktion_\(Optik\)](http://de.wikipedia.org/wiki/Extinktion_(Optik))
- [WikipediaWWW] <http://de.wikipedia.org/wiki/Reibungselektrizit%C3%A4t>
- [Wiesend.1998] R. Wiesendanger: *Scanning Probe Microscopy*, Springer, Berlin, Heidelberg, New York (1998)
- [Willner1997] I. Willner: *Acc. Chem. Res.* **30**, 347 (1997)

- [Wu2000] P. Wu, D.V.G.L.N. Rao, B.R. Kimball, M. Nakashima, B.S. DeCristofano: *App. Opt.* **39**, 814 (2000)
- [Xu2000] Z.S. Xu, V. Drnoyan, A. Natansohn, P. Rochon: *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.* **38**, 2245 (2000)
- [Yang2006] K. Yang, S. Yang, J. Kumar: *Phys. Rev. B* **73**, 165204 (2006)
- [Yariv1973] A. Yariv: *IEEE J. QE-9*, 919 (1973)
- [Ye2001] Y.H. Ye, S. Badilescu, V.V. Truong, P. Rochon, A. Natansohn: *Appl. Phys. Lett.* **79**, 872 (2001)
- [Yeh1988] P. Yeh: *Optical Waves in Layered Media*, Wiley, New York (1988)
- [Yu2003] Y. Yu, M. Nakano, T. Ikeda, *Nature* **425**, 145 (2003)
- [Zhang2002] W. Zhang, S. Bian, S.I. Kim, M.G. Kuzyk: *Opt. Lett.* **27**, 1105 (2002)
- [Zhao2005] J. Jiang, X. Tong, Y. Zhao: *J. Am. Chem. Soc.* **127**, 8290 (2005)
- [Zhao2007] Y. Zhao: EMail, 2007

Veröffentlichungen mit eigenem Beitrag

Artikel in Fachzeitschriften

R.Meinhardt, S.Macko, B.Qi, A.Draude, Y.Zhao and H.Franke: "Photoinduced molecular motion in the azo-compound Peo₄₅-b-Azo₅₅", *J. Phys. D: Appl. Phys.* (2008), 195303

A.Draude, R.Meinhardt, H.Franke, Y.Zhao and R.A.Lessard: "In-situ measurement of the surface temperature during holographic recording", *Chin. opt. lett.* **6** No. 1 (2008), 25

S.Verpoort, A.Draude, R.Meinhardt, H.Franke and R.A.Lessard: "Electrostatic field induced patterning: A method for controlling the anisotropy of thin films of polar organic molecules", *J. Appl. Phys.* **100** (2006), 023504

A.Draude, H.Franke and R.A.Lessard: "Two-dimensional refractive index patterns with crystalline symmetry", *J. Phys. D: Appl. Phys.* **38** (2005), 974-980

N.Reinke, A.Draude, T. Fuhrmann, H.Franke, R.A.Lessard: "Electric field assisted holographic recording of surface relief gratings in an azo-glass", *Appl. Phys. B* **78** (2004), 205-209

Tagungsbeiträge

S.Macko, R.Meinhardt, A.Draude, Y.Zhao and H.Franke: "Optical characterization of thin layers of an azo di-block copolymer", *Proc. of SPIE* **6796** (2007), 67961L

R.Meinhardt, A.Draude, H.Franke and R.A.Lessard: "Holographic recording of stable relief patterns in polycrystalline azo-films", *Proc. of SPIE* **6343** (2006), 634336-1

S.Verpoort, A.Draude, H.Franke and R.A.Lessard: "Electrostatic patterning with organic dipolar molecules", *Proc. of SPIE* **6343** (2006), 634334-1

R.Meinhardt, S.Verpoort, A.Draude, D.Peyrot, H.Franke and R.A.Lessard: "More-dimensional surface-relief gratings in films of azo-dyes", *Proc. of SPIE* **5970** (2005), 59700N

K.Prahsun, A.Draude, H.Franke and R.A.Lessard: "Relaxation phenomena in optically activated azo-materials", *Proc. of SPIE* **5578** (2004), 658-664

R.Meinhardt, A.Draude, H.Franke and R.A.Lessard: "Holographic recording of 2D photonic crystals in photosensitised PMMA", *Proc. of SPIE* **5578** (2004), 605-619

A.Draude, B.Fellerhoff, H.Franke, R.A.Lessard, M.Wulf and O.Reis: "Photoinduced Surface Reliefs obtained in a UV curable epoxy resin", *Proc. of SPIE* **4833** (2002), 711-718

A.Draude, N.Reinke, A.Perschke, H.Franke, R.A.Lessard and T. Fuhrmann: "Photoinduced Surface Reliefs in an Organic Azo-glass", *Proc. of SPIE* **4833** (2002), 602-611

Sonstige Veröffentlichungen

S.Sadzio, A.Draude, C.Mielicki, D.Schröder and S. Hoffmann: "Metalhead - Demon", Vinyl-Single, *KMR* (2006), KMR-S002

Danksagung

An dieser Stelle möchte ich mich bei allen herzlich bedanken, die zum Gelingen dieser Arbeit maßgeblich beigetragen haben.

Mein aufrichtiger Dank gilt ...

... **Prof. Dr. Hilmar Franke**, der es mir ermöglicht hat, in seiner Arbeitsgruppe zu promovieren. Er gab mir stets die Freiheit, meine eigenen Vorstellungen zu verwirklichen und stand mir dabei immer mit guten Ratschlägen und Anregungen zur Seite. Seine positive Herangehensweise auch an nicht erwartete Messergebnisse wirkte sehr motivierend. Dass er mich von Anfang an vertrauensvoll in die Organisation der Arbeitsgruppe einbezogen hat, verstärkten in mir das Gefühl der Zugehörigkeit und der Verantwortung. Für die Möglichkeit, einen Teil der Messungen während zahlreicher Auslandsaufenthalte durchzuführen und dadurch meinen persönlichen Horizont zu erweitern, möchte ich mich besonders bedanken.

... dem verstorbenen **Prof. Dr. Roger Alain Lessard**, für die freundliche Aufnahme in seine Arbeitsgruppe und die großzügige Unterstützung meiner Arbeit, nicht zuletzt auch für seine persönlichen Worte zur Gründung meiner Familie.

... **Prof. Dr. W. Wenig**, für die Möglichkeit, die Ressourcen seiner Arbeitsgruppe eigenständig zu nutzen.

... **Rafael Meinhardt** und **Sven Verpoort**. Mit euch zusammen hat es mir viel Freude bereitet, im Labor neue Messaufbauten zu konstruieren oder im Büro die „notwendigen“ Dinge zu erledigen. Eure Diplomarbeiten haben zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen. Ich hoffe, dass ich mich bald für das Korrekturlesen revanchieren darf.

... **Donald Peyrot, Daniel Hernandez-Cruz, Helmut Junge** und allen Mitgliedern der Arbeitsgruppen von Prof. Lessard und Prof. Franke, für ihre große Hilfsbereitschaft und das gute Arbeitsklima während meiner Doktorandenzeit.

... **Beate Trispel** und **Ulrich von Hörsten** aus der Arbeitsgruppe von Prof. Dr. H. Wende, für zahlreiche AFM-Messungen und Röntgenstrukturuntersuchungen. Es gab kaum eine Frage oder Diskussion, für die Euch die Zeit zu schade gewesen wäre.

... **Prof. Dr. W. Kleemann, Prof. Dr. H. Wende** und allen Mitgliedern aus der Abteilung Angewandte Physik, für konstruktive Kritik und hilfreiche Anregungen in Bezug auf meine Arbeit, vor allem während und nach meinen (meistens zu langen) Oberseminarvorträgen.

... dem **Deutschen Zentrum für Luft und Raumfahrt (DLR)** und dem **Deutschen Akademischen Auslandsdienst (DAAD)**, für die finanzielle Unterstützung meiner Aufenthalte in der Arbeitsgruppe von Prof. R.A. Lessard an der Laval-Universität in Quebec/Kanada.

... meiner lieben Frau **Susanne**, für die anhaltende Unterstützung bei meiner Arbeit. Trotz vieler Einschränkungen hast Du vor allem in zeitintensiven Studienphasen stets Verständnis gezeigt und mir dadurch den nötigen Halt gegeben.

... meinen Eltern **Monika und Georg** und meinen Schwiegereltern **Gerburg und Hans-Werner**, für die große Unterstützung, insbesondere für zahlreiche Mahlzeiten und einen „Platz unterm Dach“ während der oft langwierigen Schreibphasen. Die Gewissheit, dass „unser Clemens“ bei Euch in den besten Händen ist, hat mir die Arbeit sehr erleichtert. Meinen Eltern möchte ich außerdem für die abschließende Korrektur der Arbeit danken.